SPURENANALYSE DURCH ANREICHERUNG UND ANODISCHE ELEKTRODEPOSITION VON ÜBERGANGSMETALLEN ALS CYANOKOMPLEXE UND RÖNTGENFLUORIMETRISCHE BESTIMMUNG

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

KONRAD WUNDT
aus Tübingen a. N.

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

SPURENANALYSE DURCH ANREICHERUNG UND ANODISCHE ELEKTRODEPOSITION VON ÜBERGANGSMETALLEN ALS CYANOKOMPLEXE UND RÖNTGENFLUORIMETRISCHE BESTIMMUNG

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

KONRAD WUNDT

aus Tübingen a. N.

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps - Universität Marburg / Lahn als

Dissertation angenommen am	:	11. Juli 1979
Tag der mündlichen Prüfung	:	30. Juli 1979
Berichterstatter	:	Prof. Dr. K. Starke
Mitberichterstatter	:	Prof. Dr. G. Stork

Meinen Eltern und meiner Frau

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Anwendung eines energie-dispersiven Röntgenemissions-Spektrometers zur Analyse von Schwermetallen in wässrigen Proben

2.1. Problematik der Spurenmetallbestimmung in der Wasseranalytik 3

2.2. Einsatz und Vergleich der Analysenmethoden 5

2.3. Bisherige Anreicherungs- und Probenherstellungsverfahren 11

3. Entwicklung einer Technik zur Anreicherung und Herstellung "dünner" Proben von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen

3.1. Komplexbildungsverhalten einiger wichtiger Schwermetalle 16

3.1.1. Das Cyanidion als Komplexligand 17

3.1.2. Thermodynamische und kinetische Stabilität von Cyanokomplexen 17

3.1.3. Verhalten von Übergangsmetallkomplexen in Wasser-Alkohol-Gemischen 22

3.2. Anodische Elektrodeposition von Cyanokomplexen von Übergangsmetallen aus wässrig-organischen Medien 25

3.2.1. Einzelmetall-Abscheidungen 26

3.2.1.1. Experimentelle Durchführung der Elektrodepositionen 26

3.2.1.1.1. Beschreibung der Elektrodepositionszelle 26

3.2.1.1.2. Messung der Abscheidungsausbeute 27

3.2.1.1.3. Herstellung der Cyanokomplex-Lösungen 28

3.2.1.2. Abscheidungen von Fe(II)-, Fe(III)-, Co(II)-, Co(III)-, Ni(II)-, Cu(I)-, Zn(II)- und Cd(II)-Cyanokomplexen 28

3.2.1.2.1. Abhängigkeit der Abscheidung von der Zusammensetzung der Depositionslösung 28

3.2.1.2.2. Abhängigkeit der Abscheidung vom $C_{CN^-}/C_{M^{m+}}$ - Verhältnis 32

3.2.1.2.3. Abhängigkeit der Abscheidung von der Badspannung 33

3.2.1.2.4. Abhängigkeit der Abscheidung von der Menge der Cyanokomplexe 35

3. 2. 1. 3. Abscheidungen von V(III)-, V(V)-, Cr(III)-, Cr(VI)-, Mn(II)-, Mn(VII)-, Ag(I), Pt(II)-, Au(I)-, und Hg(II)-Cyano- und Oxokomplexen 37

3. 2. 1. 4. Diskussion möglicher Abscheidungsmechanismen 38

3. 2. 2. Simultane Multielementabscheidungen 44

3. 2. 3. Abscheidung von Cyanokomplexen nach vorheriger Anreicherung durch Ionenaustausch 47

3. 2. 3. 1. Sorptionsverhalten von Übergangsmetallen am Kationenaustauscher DOWEX 50 WX 8 47

3. 2. 3. 2. Experimentelle Durchführung und Diskussion der Ergebnisse 49

4. Durchführung von Modellanalysen 52

4. 1. Schema des Analysenverfahrens 52

4. 2. Experimentelle Durchführung 53

4. 3. Ergebnisse und Diskussion der Analysen von synthetischen Wasserproben 54

5. Zusammenfassung 59

6. Anhang - Experimentelle Durchführung der Messungen mit dem Röntgenemissions-Spektrometer 61

6. 1. Schematischer Aufbau des Röntgenspektrometers 61

6. 2. Bestimmungsgleichung für die quantitative Analyse mittels Röntgenspektrometrie 62

6. 3. Optimierung des entwickelten Spektrometers zur Bestimmung von Schwermetallspuren 65

6. 3. 1. Radionuklidanregung 66

6. 3. 2. Anregung durch Röntgenröhren und Sekundärtargets 71

6. 3. 2. 1. Wahl der Sekundärtargets 71

6. 3. 2. 2. Optimierung der Geometrie der Bestrahlungskammer 72

6. 3. 2. 3. Bestimmung der Intensitäts-Verteilung der Anregungsstrahlung 74

6. 3. 2. 4. Bestimmung des optimalen Peak-Untergrund-Verhältnisses in Abhängigkeit von Röhrenspannung und Röhrenstrom 75

6. 3. 3. Stabilitätsmessungen der Anregungsstrahlung und deren statistische Auswertung 78

6. 3. 3. 1. Stabilitätskriterien für ein Röntgenspektrometrie-System 79

6. 3. 3. 2. Stabilitätsmessungen mit der ^{241}Am-Quelle 82

6. 3. 3. 3. Stabilitätsmessungen mit der Röntgenröhre 84

6. 3. 3. 4. Anwendung der statistischen Methoden auf Messungen mit Multielementtargets 85

6. 4. Durchführung quantitativer Bestimmungen 89

6. 4. 1. Korrektur des Untergrund-Kontinuums 89

6. 4. 2. Korrektur der Interferenzen 95

6. 4. 3. Bestimmung der Nettopeakfläche 95

6. 4. 4. Kalibrierung des Röntgenspektrometers für Multielementbestimmungen 96

. Literaturübersicht 99

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546011_0049

1. Einleitung

Verschiedene Schwermetalle sind für die Stoffwechselkatalyse unerlässlich, ihre Wirkungen auf den Organismus sind jedoch stark konzentrationsabhängig (3). Je enger und je niedriger der optimale Bereich für die Stoffwechselkatalyse und je grösser die vorhandene Schwermetallkonzentration ist, desto gravierender sind die akuten oder sogar chronischen Schädigungen. Dies gilt besonders für Schwermetalle, die schwerlösliche Sulfide bilden. Sie können die funktionellen Sulfido- und Amidogruppen der Enzyme blockieren, sodass diese ihre Steuerfunktionen verlieren. Eine Übersicht über die Toxizität der Schwermetalle wurde von Dulka und Risby (4) gegeben.

Im Gegensatz zu den meisten organischen Substanzen, die durch natürliche Prozesse abbaubar sind, werden Schwermetalle durch verschiedene Mechanismen in mineralischen und organischen Substanzen angereichert, über längere Zeit gespeichert und können dort über die biologische Nahrungskette in den menschlichen Organismus gelangen (1,5).

Deswegen werden sehr empfindliche instrumentelle analytische Messmethoden benötigt, um bereits geringste Spuren in Oberflächenwässern feststellen zu können. Diese Methoden erfordern trotz hohen Nachweisvermögens spezielle Verfahren, um Spurenmetalle in eine für die Messung geeignete Form zu bringen. Dabei müssen die gelösten Stoffe den Eigenschaften der jeweiligen Nachweistechnik entsprechend von den Hauptbestandteilen abgetrennt und angereichert werden. Viele solcher Verfahren liefern feste Proben, sodass die Röntgenfluoreszenz-Analyse (XRFA) eines der Bestimmungsverfahren der Wahl ist. Sie ist eine einfache, schnelle und zerstörungsfreie Multielementmethode für Elemente mit $Z > 9$, deren Röntgenspektren relativ einfach ausgewertet werden können. Das Absorptionsverhalten von Röntgenquanten erfordert jedoch Standards und Messproben in dünnen und gleichförmigen Schichten, die

fest auf einem Träger haften. Dieser sollte von hoher Reinheit und kleiner Ordungszahl sein, um die Untergrundstrahlung nicht zusätzlich zu erhöhen. Die XRFA ist durch ihr relativ geringes Nachweisvermögen eingeschränkt, das für die meisten Elemente bei > 10 $\mu g\ g^{-1}$ Probe liegt. Durch geeignete Anreicherungsverfahren kann jedoch die Bestimmungsgrenze für wässrige Proben um mehrere Grössenordnungen verbessert werden.

Obwohl es eine Reihe von verschiedenen Anreicherungstechniken wie die Verwendung von Ionenaustauscherpapieren mit unspezifischen oder selektiven Harzen bzw. die Adsorption von Chelatkomplexen an Aktivkohle gibt, ist die erforderliche Selektivität, Probenvorbereitung, Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Ergebnisse oft nicht zufriedenstellend. In dieser Arbeit sollte ein Verfahren zur Anreicherung und Bestimmung von Spurenmetallen aus wässrigen Proben entwickelt werden, das eine hohe Selektivität für Übergangsmetalle aufweist und dadurch die notwendige Abtrennung von den Hauptbestandteilen ermöglicht. Die resultierenden Proben haben zusätzlich den spezifischen Anforderungen für die XRFA zu genügen, damit die bei herkömmlichen Verfahren erforderlichen Matrixkorrekturen entfallen können.

2. Anwendung eines energie - dispersiven Röntgenemissions - Spektrometers zur Analyse von Schwermetallen in wässrigen Proben

2.1. Problematik der Spurenmetallbestimmung in der Wasseranalytik

In Binnengewässern sind die Schwermetalle sowohl in Wasser gelöst als auch in Feststoffen unterschiedlich verteilt, wobei der grösste Teil in Schwebstoffen und in Sedimenten vorliegt (5). Werden nun die Schwermetalle, die in gelöster Form vorliegen, nur punktuell gemessen, ergibt sich oft ein unklares Bild über das Ausmass der Schadstoffbelastung. Innerhalb von 24 h können starke Schwankungen bis zu einer Zehnerpotenz durch Änderungen der Wasserführung oder bei kurzfristigen Emissionen hervorgerufen werden. Es müssen deshalb kontinuierliche Messungen vorgenommen werden, um Aussagen über die mittlere Menge an transportierten Schadstoffen machen zu können.

Obwohl es sehr empfindliche instrumentell analytische Messmethoden für die Gehaltsbestimmung von Spuren gibt, erfordert die Untersuchung von Wasserproben spezielle Verfahren, um die Elemente in eine für das jeweilige Messverfahren geeignete Form zu bringen. Abb. 2.1. zeigt ein Schema zur Bearbeitung von Wasser- und Sedimentproben für gewässerkundliche Untersuchungen (2). Eine ausführliche Beschreibung wird in dem zitierten Buch gegeben.

Probennahme und Konservierung von natürlichen Wasserproben ist ein sehr schwieriges und komplexes Problem (6 - 9). Kontamination und Verlust von Spurenelementen zwischen Probennahme und Messung sind häufig für falsche Messergebnisse verantwortlich. So ist die Adsorption der Spurenmetalle sowohl vom Behältermaterial als auch vom pH-Wert der Lösung abhängig (10), wobei Teflon eines der geeignetsten Materialien ist. Plexiglasschöpfer und Jenaer-Glas-Flaschen, beide mit paraffinierter Oberfläche, schützen ebenfalls vor Adsorption (11).

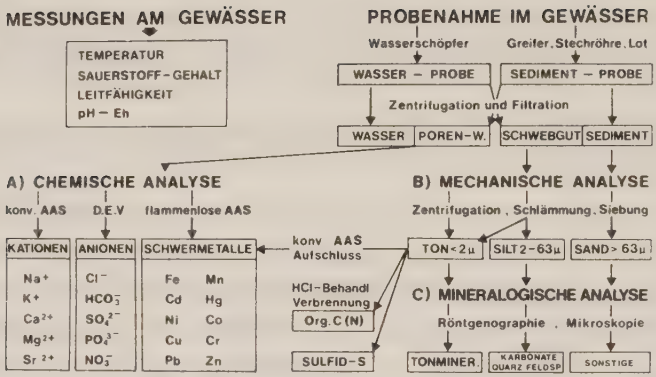

Abb. 2.1.: Schema der Bearbeitung von Wasser- und Sedimentproben für gewässerkundliche Untersuchungen am Laboratorium für Sedimentforschung (2)

Durch die Technik der Vorbehandlung soll zwischen gelösten Elementen und solchen, die an Schwebstoffen adsorbiert sind, unterschieden werden. Deshalb muss bei der Probennahme der Schwebstoffanteil sofort durch Membranfiltration abgetrennt und das Filtrat mit HNO_3 oder HCl konserviert werden (12). Der pH-Wert muss dabei kleiner als 1,5 sein, um Ausfällung und Adsorption von Spurenmetallen zu verhindern (13). Dabei darf jedoch die Säurezugabe erst nach der Filtration erfolgen, denn durch das Ansäuern lösen sich viele Metalle aus den Schwebstoffen und täuschen so eine höhere Konzentration vor (14).

Die Bestimmungen der Hauptbestandteile erfolgen nach den "Deutschen Einheitsverfahren" (15) oder nach anderen Methoden (16). Für die Spurenmetallanalyse müssen die gelösten Metalle von den Hauptbestandteilen verlustfrei abgetrennt und angereichert werden, da die direkte Bestimmung je nach Methode und Art von Haupt- und Nebenbestandteil bis zu

einer Grössenordnung der Gehalte von 10 bis 0,1 ppm möglich ist (17). Es müssen also Anreicherungs- und/oder Trennverfahren gewählt werden, die sowohl den Eigenschaften und Leistungsfähigkeit der Bestimmungsmethode als auch der Herkunft des Wassers (Regen-, Fluss-, Meer- oder Porenwasser) und deren Probenmenge gerecht werden. Das Problem bei diesen Verbundverfahren ist das Einschleppen von systematischen Fehlern wie Blindwerte und Verluste. Im folgenden werden die möglichen spurenanalytischen Messmethoden als auch die notwendigen Trenn- und Anreicherungstechniken eingehender diskutiert.

2. 2. Einsatz und Vergleich der Analysenmethoden

Zur Spurenmetallbestimmung stehen verschiedene analytische Methoden zur Verfügung, die in Abb. 2. 2.(21) mit der untersten Bestimmungsgrenze

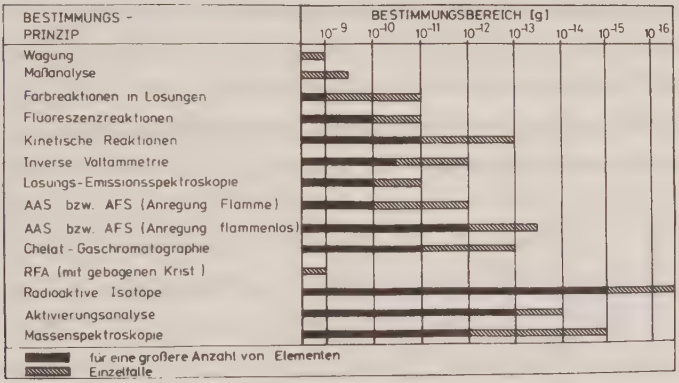

Abb. 2. 2.: Übersicht der wichtigsten Bestimmungsverfahren für Elemente und ihre Nachweisvermögen unter optimalen Bedingungen (21)

für besonders empfindliche Elemente bei optimalen Bedingungen zusammengestellt sind. Nicht aufgeführt sind Methoden wie Photoelektronenspektrometrie (ESCA) oder Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), die zwar eine hohe Empfindlichkeit (1% einer Monoschicht) besitzen, aber durch die geringe Austrittstiefe der Elektronen nur für Oberflächenuntersuchungen bis 20 Å (18,19) oder zur Bestimmung der chemischen Umgebung einzusetzen sind.

Die Anwendung der aufgeführten Methoden zur Wasseranalyse ist von verschiedenen Faktoren abhängig wie Empfindlichkeit und Bestimmungsgrenze, Einzelelement- oder simultane Multielementmethode, Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Zeitaufwand, Verhältnis von Spuren- zu Hauptbestandteil, Störungen und Interferenzen.

Empfindlichkeit und Bestimmungsgrenze sind durch die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Messmethoden gegeben. Bei optimalen Bedingungen können Grenzen erhalten werden, wie sie in Tabelle I für einige ausgewählte Spurenmetalle zusammengestellt sind (18,22).

Tabelle I: Nachweisgrenzen einiger Schwermetalle von verschiedenen Bestimmungsverfahren

Metall	NAA ng	MS ng	AES ng ml^{-1}	AAS ng	XMS ng	XES ng	ASV ng ml^{-1}	DPP ng ml^{-1}
V	0,01	0,04	6	0,05			80	80
Cr	10	0,05	1	0,002	0,6	9		
Mn	0,001	0,05	0,7	0,0002	0,15			30
Fe	1000	0,05	5	0,0002	8,5	5		1000
Co	0,1	0,05	3	0,002	50			0,01
Ni	10	0,05	6	0,004	60		0,1 p ml^{-1}	0,78
Cu	0,1	0,08	1	0,0006	0,02	3	0,005	13,7
Zn	10	0,1	2	20 10^{-6}	0,04		0,04	
Cd	1	0,3	2	0,03*	400		0,005	0,98
Hg	0,1	0,6	200	80	240	5	4 10^{-9} M	
Pb	100	0,3	8	0,002*	0,3	5	0,01	1,5 p

* ≙ pg ml^{-1}

Die Empfindlichkeit für einzelne Elemente ist bei einigen Methoden wie Röntgenfluoreszenz-Analyse (XRFA) oder Massenspektrometrie (MS) eine von der Ordnungszahl Z abhängige Grösse, während die Empfindlichkeit bei Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) oder Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) keine Systematik von Z zeigt.

Die NAA ist eine genaue und für eine grosse Anzahl von Elementen die empfindlichste Methode (23), bei der bis zu 20 umweltrelevante Elemente gleichzeitig neben 20 - 30 weiteren Elementen bestimmt werden können (24). Sie basiert auf der Abhängigkeit zwischen Elementmenge und der Aktivität des gebildeten Radionuklids, das Gamma- und/oder Röntgenstrahlen emittiert. Dadurch wird das Verfahren weitgehend von der Matrix unabhängig. Zusätzlich können Analysen zerstörungsfrei durchgeführt werden. Aussagen über die chemische Umgebung der Elemente sind jedoch nicht möglich. Die meisten festen und flüssigen Umweltproben werden ohne chemische Vorbehandlung direkt bestrahlt und gemessen. Da die Proben vor der Bestrahlung mit Reagenzien nicht in Berührung kommen, werden chemische Kontaminationen oder Verluste verhindert, sodass Blindwertprobleme fast vollständig entfallen. Durch die manchmal notwendigen langen Bestrahlungs- und Abklingzeiten sowie der unterschiedlichen Zerfallszeiten der einzelnen Isotope können Analysenzeiten sehr lang werden. Von Nachteil ist auch die begrenzte Verfügbarkeit von Kernreaktoren. Andere Neutronenquellen wie Neutronengeneratoren oder spontanspaltende Isotope wie ^{252}Cf liefern zu kleine Neutronenflüsse. Dadurch kann oft das gewünschte Nachweisvermögen nicht erreicht werden, sodass andere, billigere Analysensysteme mit der NAA in Verbindung mit diesen Neutronenquellen konkurrieren können.

Die Massenspektrometrie (MS) ist von den Multielementmethoden diejenige, die die Bestimmung der grössten Zahl an Elementen im ppb-Bereich ermöglicht. Sie zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit und Einfachheit der Spektren aus. Sie ist jedoch eine sehr schwierig zu

handhabende Methode und macht je nach Anregungsquelle eine sehr aufwendige Probenvorbereitung notwendig. In der Wasseranalytik wird die MS bevorzugt zur Analyse von gelösten anorganischen Gasen und flüchtigen organischen Verunreinigungen eingesetzt (25). Für die anorganische Spurenanalytik ist sie jedoch nur bedingt verwendbar.

Durch die rasche Entwicklung von Plasmaquellen gewinnt die Atomemissions-Spektrometrie (AES) in den letzten Jahren wieder an Bedeutung (26). Die hierbei erzeugten Ionisationstemperaturen (7500 K) liegen sehr viel höher als die bei bislang gebräuchlichen N_2O - C_2H_2 - Flammen (3200 K), sodass chemische Interferenzen nahezu eliminiert werden. Die Methode ist sowohl für flüssige als auch für feste Proben geeignet, die durch verschiedene Techniken ähnlich wie bei der AAS in den Plasmabrenner eingebracht werden können. Die Empfindlichkeit ist etwa um eine Grössenordnung höher als die der AAS mit Flammenanregung.

Die Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) ist eine sehr empfindliche und schnelle Methode. Sie kann für mehr als 60 Elemente verwendet werden, jedoch ist eine simultane Multielementbestimmung äusserst schwierig (27). Die Instrumentation der AAS ist sowohl mit Flammenanregung als auch mit Graphitrohrküvette relativ einfach. Physikalische und chemische Interferenzen sind häufig, können aber durch geeignete Kalibrierungsverfahren (28) eliminiert werden.

Die Röntgenfluoreszenz - Analyse (XRFA) ist für simultane Multielementanalysen eine einfache und schnelle Analysenmethode mit ausreichender Genauigkeit und Reproduzierbarkeit. Die Methode hat für die Bestimmung von Spurenelementen in Umweltproben nur eine begrenzte Empfindlichkeit, sodass für Wasseranalysen Anreicherungs- und Trennverfahren unerlässlich sind (29, 30). Die XRFA ist für Elemente $\geq$ 9 anwendbar, wobei sowohl wellenlängen - dispersive (XWS) als auch energie - dispersive 'Röntgenspektrometer (XES) eingesetzt

werden (31-35). XES - Systeme werden in den letzten Jahren verstärkt eingesetzt, da die Entwicklung der Si(Li) - Halbleiterdetektoren die Anwendung verschiedener Anregungsquellen ermöglicht. Diese sind radioaktive ^{55}Fe-, ^{109}Cd- oder ^{241}Am - Quellen (36-42), geladene Protonen oder Alphateilchen (43-51), Röntgenröhren mit Sekundärtargets (52-55) und Transmissionsröhren mit verschiedenen variablen Filtern, die die Bremsstrahlung verringern (56-59). Vergleiche dieser verschiedenen Anregungssysteme wurden mehrfach durchgeführt (60-64).

Energie - dispersive Röntgenspektrometer sind relativ einfache und preiswerte Systeme im Vergleich zu wellenlängen - dispersiven Spektrometern. Bei Anregung mit Röntgenröhre und Mo-Sekundärtarget ist ein Energiebereich von 2 - 16 keV oder mit einer ^{241}Am-Quelle von 2 - 45 keV erfassbar. Die von Si(Li)-Halbleiterdetektoren erzielten Halbwertsbreiten liegen bei der Mn-Kα-Linie (5,9 keV) zwischen 150 eV und 220 eV bei einer Zählrate von 1000 cps. Im Bereich der Elemente bis zum Arsen treten deshalb Überlappungen der Kα- Linien eines Elementes mit den Kβ- Linien des benachbarten Elementes (Z - 1) auf. Mit Hilfe von Korrekturfaktoren, die aus Einzelelementen bestimmt werden können (65) oder mit grösserer Genauigkeit durch mathematische Quadratwurzelentfaltungen der überlappenden Gauss-Peaks (66) können spektrale Interferenzen getrennt werden. Durch Totzeitverluste sind mit Halbleiterdetektoren und zugehöriger Elektronik nur Messungen von Proben bei integralen Zählraten bis 10^4 cps möglich (67). 95% der Zählrate rührt von der kohärent und inkohärent gestreuten Anregungsstrahlung her (68), sodass häufig Zählzeiten bis zu 2000 sec pro Spektrum benötigt werden, um ausreichende Statistik zu erhalten (60). Die Verwendung von Radioisotopen oder Röntgenröhren mit Sekundärtargets liefert meist Anregungsspektren des Tochternuklids bzw. des Targetmaterials, das dem theoretischen Intensitätsverhältnis von Kβ /Kα entspricht. Dadurch ist die zur quantitativen Bestimmung eines Elementes notwendige Berechnung des photoelektrischen Massenabsorptionskoeffizienten sehr vereinfacht.

Durch die energieabhängige Auflösung der Röntgenlinien zeigen im Gegensatz zu XES-Systeme wellenlängen-dispersive Spektrometer mit LiF-Kristallen bei Energien unterhalb 11 keV sehr viel geringere Halbwertsbreiten (< 20 eV), während mit Si(Li)-Detektoren oberhalb von 15 keV geringere als mit LiF-Kristallen erzielt werden (53). Durch Verwendung von Methan - Durchflusszählern und NaJ - Kristallen, die sehr viel höhere Zählraten als 10^4 cps erlauben, kann schon nach einer Messzeit von 100 sec ausreichende Zählstatistik erreicht werden. Simultane Multielementanalysen werden durch die neueren Vielkanal-Kristall - Systeme stark erleichtert. Die Berechnung von photoelektrischen Massenabsorptionskoeffizienten wird durch die Energieverteilung des Bremsstrahlkontinuums des Anregungsspektrums erschwert, sodass aufwendige Rechnungen notwendig werden.

Beim Abwägen der Vor- und Nachteile beider Spektrometer - Systeme kam Adams (69) zu dem Schluss, dass XES - Systeme mit Vorteil bei Multielementanalysen mit einer Genauigkeit von 2 - 10% von dünnen ($m \leq 10 mg\ cm^{-2}$) Umweltproben oder Proben mit vergleichbarer Zusammensetzung einzusetzen sind, während Routineanalysen hoher Genauigkeit die Domäne der Sequenz- und Vielkanal - Kristall-Systeme bleiben.

Elektrochemische Verfahren (DPP und ASV) können die zu bestimmenden Metalle auch in ihrer chemischen Umgebung charaktersisieren (70). Sie sind mit stark unterschiedlicher Empfindlichkeit auf Elemente beschränkt, die sich leicht reduzieren lassen. Erfasst werden jedoch Metalle, die mit anderen Methoden nur schwer zugänglich sind, wie z. B. As, Cd und Pb (71). Gleichzeitige Bestimmungen von maximal 6 Metallen sind möglich.

Über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von Analysenmethoden geben Ringanalysen Auskunft. So wurde im Jahre 1977 von der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, bei 21 Teilnehmern Ringanalysen von Spurenmetallen in Sedimentproben durchgeführt (194). Als Methoden standen AAS und NAA zur Verfügung, von je einem Teilnehmer wurde auch XWS und XES angewandt. Dabei zeigte sich unabhängig von der

Methode, dass die erzielte Reproduzierbarkeit innerhalb eines Labors oft um ein Vielfaches besser ist als die Richtigkeit des daraus abgeleiteten Mittelwertes. Dies soll an einem Beispiel gezeigt werden: Mn - Gehalt: 1451 ± 68 ppm; AAS: 1632 ± 6 ppm (n = 5); XWS: 1940 ± 29 ppm (n = 5); XES: 1220 ± 78 ppm (n = 3); NAA: 1405 ± 4 (n = 5). Auffallende systematische Abweichungen zeigten sich für die AAS bei den Elementen Cr, Ni, Cd und Pb. Grössere systematische Fehler treten bei der NAA und XRFA seltener auf, da entweder bei der NAA die "kritischen" Metalle wie Ni, Cu und Cd nicht bestimmt wurden oder der zufällige Fehler oft bis zu 30% (z. B. Hg) lag, sodass systematische Fehler nicht sicher erkannt wurden. Dies wird um so schwieriger, je kleiner die zu bestimmenden absoluten Mengen der Elemente sind.

2. 3. Bisherige Anreicherungs- und Probenherstellungsverfahren

Im vorherigen Abschnitt wurden die instrumentell - analytischen Messmethoden beschrieben, die in der Gewässerkunde zur Spurenanalyse eingesetzt werden. Dabei zeigte sich, dass trotz hoher Empfindlichkeit Voranreicherungen und Trennungen der Spurenmetalle von den Hauptbestandteilen notwendig sind, um sie in eine für die Messung geeignete gelöste (AAS, AES, ASV, DPP) oder feste (NAA, XRFA, MS) Form zu bringen. Die notwendigen Anreicherungs- und Trennverfahren werden in Übersichten von mehreren Autoren ausführlich diskutiert (10, 72, 73). Dabei können die Elemente entweder alle gleichzeitig angereichert werden wie z. B. durch Gefriertrocknen, oder auch selektiv wie z. B. durch Solvens - Extraktion, chromatographische Verfahren, elektrochemische Abscheidungen oder Fällungen.

Alle Techniken sollen schnell, einfach und mit geringem Reagenzvolumen verlaufen. Die Probe darf nicht kontaminiert werden und alle Nebenreaktionen müssen bekannt und kontrollierbar sein. Auch sollte der Arbeitsaufwand durch die Ergebnisse gerechtfertigt sein.

Viele dieser Verfahren liefern feste Proben, sodass die energie - dispersive Röntgenspektrometrie eine der Methoden der Wahl ist. Voraussetzung für XES sind Messproben in dünnen und homogenen Schichten von kleiner Teilchengrösse, die fest auf einem Träger haften. Dieser sollte von hoher Reinheit und kleiner Ordnungszahl Z sein, um die Untergrundstrahlung nicht zusätzlich zu erhöhen. Diese Schichten sollten "dünn" im Sinne der XRFA sein, was bei einer Massenbelegung $m \leq 0{,}1\ \mu^{-1}$ ($g\ cm^{-2}$) (μ: totaler Massenabsorptionskoeffizient ($cm^2 g^{-1}$)) der Fall ist (40). Daraus resultiert ein Flächengewicht von < 20 $mg\ cm^{-2}$. Dann ist die Absorption der Röntgenstrahlung durch die Probe zu vernachlässigen, sodass die Masse des nachzuweisenden Elementes und die Intensität der Röntgenstrahlung linear korreliert sind. Zusätzlich wird der Interelementeffekt (31) vernachlässigbar und das Peak-Untergrund-Verhältnis (Fluoreszenz-Rückstreu-Verhältnis) grösser. Dadurch wird auch der Einfluss der Teilchengrösse (particle size effect) (31) beeinflusst, der durch komplexe Wechselwirkungen innerhalb der Probenmatrix hervorgerufen wird. Durch diese Bedingungen sind für die Röntgenfluoreszenz - Analyse verschiedene Anreicherungs- und Trennverfahren zur Herstellung von Messproben möglich (74).

Direkte Messungen von wässrigen Proben in Ampullen mit Mylarboden (75) führen nicht zum Erfolg, da ein hoher Streuuntergrund und Absorptionseffekte innerhalb der Lösung auftreten. Anreicherung durch Eindampfen (76, 77) oder Gefriertrocknen (78) sind nur für salzarme Proben sinnvoll, wobei Verluste von Spurenmetallen am Probenrand und durch Verdampfung leicht flüchtiger Elemente auftreten können, sodass grosse systematische Fehler entstehen. Dabei bilden sich auf der Probenoberfläche Kristallite ungleichmässiger Grösse, die Absorptions- und particle-size-Effekte hervorrufen.

Bei Verwendung von imprägnierten Zellulose - oder Whatman - Filter ist das Volumen auf wenige ml begrenzt und somit auch das Nachweisvermögen, das dann im ppm-Bereich liegt (79 - 82).

Die frühesten Verfahren für die Spurenmetallanalyse für den ppb - Bereich basieren auf den von der Radiochemie her entwickelten Methoden der Fällung (83, 84) sowie der Mitfällung durch Eisenhydroxid als Träger (85) als auch auf anderen anorganischen oder organischen Fällungsreagenzien (86 - 93). Gewöhnlich sind diese Methoden nicht selektiv, können aber durch Einhaltung entsprechender Parameter auch als selektive Verfahren angewandt werden. Verwandt mit der Mitfällung ist das Verfahren, Niederschläge als Austauschreagenzien zu verwenden. So werden Wasserproben durch dünne ZnS-, Ag_2S- oder CdS - Niederschläge filtriert, wobei die Metalle, die schwerlösliche Sulfide bilden, mit dem Trägermaterial austauschen und auf dem Filter verbleiben (94 -96). Ein weiteres Verfahren beruht auf der Adsorption von Chelatkomplexen an Aktivkohle (97 -100).

Andere Methoden beruhen auf Ionenaustauschern in verschiedenen Variationen. So werden Harze mit unspezifischen, stark sauren oder stark basischen Ankergruppen direkt (101 - 104) oder in Form von Harz - beladenen Membranfiltern (105, 106) bzw. Filterpapieren (107 - 110, 42) eingesetzt. Eine höhere Selektivität wird jedoch erreicht von chelatbildenden Harzen in Form von Tabletten oder in Zellulose dispergiert. Verwendung finden Komplexbildner wie Chelex 100 (111 - 119), Hyphan (120) oder solche mit speziellen funktionellen Gruppen (121 - 125). Auch an Quarz oder Glasoberflächen fixierte Gruppen wie Dithiocarbaminate werden eingesetzt (126 - 128).

Desweiteren finden auch Verfahren der Flüssig - Flüssig - Extraktion mit anschliessendem Eindampfen der organischen Phase auf einem geeigneten Träger Anwendung (129 - 131).

Bei einigen dieser Verfahren ist die Anreicherung von Spurenmetallen in Gegenwart hoher Salzkonzentrationen eingeschränkt. Auch ist die Forderung nach dünnen und gleichförmigen Schichten bei hoher Selektivität nur teilweise erfüllt, sodass oft mühsame und beschränkt

zuverlässige Absorptions - und particle - size - Korrekturen durchgeführt werden müssen. Um solche Fehler zu vermeiden, werden auch elektrochemische Verfahren zur Targetherstellung durch kathodische Abscheidung der Spurenmetalle angewandt (132 - 134). Trotz der zufriedenstellenden Ergebnisse ist eine umfassendere Anwendung begrenzt durch die Elemente, die aus wässriger Lösung in ausreichender Ausbeute abgeschieden werden können.

In der Radiochemie sind verschiedene Verfahren zur Herstellung dünner Schichten bekannt, die trägerfreie Präparate für die α - und ß-Spektroskopie liefern. Diese Verfahren beruhen auf elektrolytischen Abscheidungen der Metalle bei sehr hohen Stromdichten (electroplating) oder bei sehr hohen Potentialen (molecular plating oder Elektrodeposition).

Beim electroplating - Verfahren können Metalle, die schwerlösliche Hydroxide bilden, auf inerten Kathoden (Pt) niedergeschlagen werden (135). Durch die hohen Stromdichten bis 5 A cm^{-2} bilden sich an der Kathodenoberfläche Schichten aus, die durch die rasche Entladung der H^+-Ionen an H^+-Ionen verarmt sind. Durch die damit verhandene hohe OH^- -Konzentration werden die Metalle als Hydroxide auf der Pt-Kathode niedergeschlagen und bilden festhaftende Schichten (136). Für die XES ist das Verfahren jedoch ungeeignet, da bei einigen Übergangsmetallen wie Cr, Fe, Ni, Cu, Zn die Abscheidungen nicht quantitativ (50 - 80%) und schlecht reproduzierbar (bis zu $\pm$ 20%) sind (137).

Die Technik des molecular platings oder der Elektrodepositionen (138) unterscheidet sich ebenfalls von den rein elektrolytischen Abscheidungen, denn sie werden in gemischten wässrig - organischen Medien durchgeführt. Da die elektrolytische Dissoziation in diesen Medien im Vergleich zu Wasser sehr viel kleiner ist, können die Metallsalze wie Chloride oder Nitrate an der Kathode als Salz niedergeschlagen werden. Durch die geringere Dissoziation und der kleineren Wanderungsgeschwindigkeit

der gelösten Ionen werden sehr hohe Badspannungen benötigt (50-2000 V). Bei dem kathodischen molecular-plating-Verfahren erfolgt sowohl die Abscheidung von Haupt- als auch Nebengruppenelementen (139, 140), sodass eine Trennung von Hauptbestandteilen und Spurenmetallen nicht möglich ist.

Dünne Schichten anionischer Metallkomplexe gelingen ebenfalls, wie durch die Abscheidung anionischer PaF_7^{2-} - Komplexe auf dünnen, mit Al bedampften und extrem glatt polierten Au - Folien für die α-Spektroskopie gezeigt werden konnte (141).

3. Entwicklung einer Technik zur Anreicherung und Herstellung "dünner" Proben von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen

3.1. Komplexbildungsverhalten einiger wichtiger Spurenmetalle

Die in naürlichen Wässern vorhandenen Spurenmetalle sind vor allem Nebengruppenelemente, die sich im Gegensatz zu Hauptgruppenmetalle durch starkes Komplexbildungsvermögen auszeichnen. Die in Wässern vorhandenen Hauptbestandteile sind vorwiegend Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe, sodass eine Trennung von den Spurenmetallen durch das unterschiedliche chemische Verhalten möglich ist. In Tabelle II sind von den hauptsächlich im Wasser vorkommenden Metallen einige relevante Komplexe zusammen mit ihren Bruttostabilitätskonstanten aufgeführt (142, 143).

Tabelle II: Stabilitätskonstanten einiger Metallkomplexe (142, 143)

Metall-ion	Liganden																				
	Chloride lg			Hydroxide lg				Cyanide lg				Acetyl-acetonate		8-Hydroxy-quinolate		Ethylenediamine lg			EDTA
	β_2	β_3	β_4	β_1	β_2	β_3	β_4	β_2	β_4	β_5	β_6	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	β_1	β_2	β_3	$lg\beta_1$
Ag^+			6.0		3.99			20.5						9.56			7.7		8.2
Al^{3+}						33							22.3						17.6
Ca^{2+}				1.3										5.6					12.5
Cd^{2+}	2.3					8.7		18.8				6.6		13.4					19.2
Cr^{3+}																			
Co^{2+}						10.2			(19)			9.5		17.2				13.9	18.9
Co^{3+}											64								
Cu^+	4.7							24									10.8		
Cu^{2+}	-0.5					16.4						14.9		23.4			20		21.6
Fe^{2+}	0.4					9.6					24	8.7		15				9.6	14.4
Fe^{3+}		1.1			21.8						31		26.2		33.9				25.1
Hg^{2+}			14.1			20.9			41.4								23.4		24.3
Mg^{2+}					2.6							6.1		6		0.4			10.3
Mn^{2+}						7.7						7.3		12.6				5.7	14.7
Ni^{2+}						11		22					12.5	18.7				18.1	19.7
Pb^{2+}		1.8				13.9		10											19.5
Sr^{2+}				0.8										3.19					8.7
Zn^{2+}						15.6		20.2				8.8		17				13	16.5

Chelatbildende Liganden wie Anionen von Acetylaceton oder von EDTA bilden mit Haupt- und Nebengruppenelementen stabile Komplexe, sodass eine Trennung dieser Gruppen nicht möglich ist. Von den anorganischen

Liganden bildet vor allem das CN^- - Ion nur mit Übergangsmetallen äusserst stabile Komplexe, die die allgemeine Formel $\left[M^{m+}(CN)_n\right]^{(n-m)-}$ haben. Die Eigenschaften des Cyanidions als Komplexligand als auch die der Cyanokomplexe werden nun näher beschrieben, da sie sich besonders für die Elektrodeposition eignen.

3.1.1. Das Cyanidion als Komplexligand

Auf Grund seines nucleophilen Charakters bildet das CN^- - Ion als Ligand mit den d-Übergangsmetallen äusserst stabile Komplexe. Als einzähniger Ligand wirkt es als σ-Donator und als π-Akzeptor - Ligand, ähnlich dem isoelektronischen CO - Molekül, dessen π-Akzeptor - Verhalten jedoch durch die neutrale Ladung viel stärker ist. In den Cyanokomplexen liegt eine stabile Metall - Cyanid - π - Bindung vor, da das CN^- - Ion neben einem einsamen Elektronenpaar auch noch leere Bahnfunktionen besitzt. In oktaedrischer Umgebung sind die t_2g-Orbitale bzw. in tetraedrischer die eg-Orbitale der Metalle so orientiert, dass sie mit den π^* antibindenden Orbitalen des Cyanidions überlappen. Durch diese π - Rückbindung wird die Elektronendichte am Zentralatom verringert, die Elektronen werden von den leeren Bahnfunktionen des Cyanidions aufgenommen. Die Folge ist eine Verstärkung der Metall - σ - Kohlenstoff - Bindung und eine Schwächung der CN - Bindung, wodurch die charakteristische Stabilisierung der Übergangsmetallkomplexe verständlich wird (144).

3.1.2. Thermodynamische und kinetische Stabilität von Cyanokomplexen

Cyanokomplexe unterschiedlicher Stabilität sind von fast allen d-Übergangsmetallen in verschiedenen Oxidationsstufen bekannt (144). Cyanide der Lanthanide konnten in reiner Form nur aus den entsprechenden Metallen und HCN in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Vom Uran

sind zwar vom Uranylion Cyanokomplexe bekannt (145), vollständig charakterisiert konnte jedoch erst die Verbindung des U(IV) der Form $UCl_3CN \cdot 4NH_3$ werden (146). Von den anderen Actiniden sind noch keine entsprechenden Verbindungen nachgewiesen worden.

Sc	Ti III,6(7)	V III,6(7)	Cr III,6	Mn II,III,6	Fe II,III,6	Co I,5;III,6	Ni II,4	Cu I,3,4	Zn II,4
Y	Zr	Nb IV,8	Mo IV,8	Tc IV,7	Ru II,III,6	Rh III,6	Pd II,4	Ag I,2,3	Cd II,4
La	Hf	Ta	W IV,8	Re V,8	Os II,6	Ir III,6	Pt II,4	Au I,2;III,4	Hg II,4

Abb. 3.1.: Cyanokomplexe der d-Übergangsmetalle mit Oxidationsstufe (römisch) und Koordinationszahl (arabisch) der beständigsten Verbindung

In Abb. 3.1, sind nun die Metalle gekennzeichnet, von denen Cyanokomplexe existieren, wobei die Oxidationsstufe und Koordinationszahl der beständigsten Form aufgeführt ist. Thermodynamische Daten und Komplexbildungskonstanten sind nur von wenigen Komplexen bestimmt, da deren Ermittlung oft mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist. So bilden sich einige Komplexe zu langsam, manche werden leicht durch Luft oder sogar durch Wasser oxidiert, auch stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht nicht ein. Die gestrichelt umrandeten Metalle bilden in wässriger Lösung instabile Cyanokomplexe, die sich entweder zersetzen (z. B.: Mn(II), V(III)), hydrolysiert (z. B.: Cr(III), Mn(III)) oder durch Luft oxydiert werden (z. B.: Mn(II)). Die stark eingerahmten Metalle bilden in wässrigem Medium stabile Cyanokomplexe der angegebenen Oxidationsstufe. Vollständige thermodynamische Daten sind nur von den Metallen der I. und II. Nebengruppe vorhanden (147), wobei die stabilsten Komplexe von den schwersten Metallen dieser Gruppen gebildet werden. Durch die stark polarisierende Wirkung des

Cu(II) - Ions existiert bei Kupfer nur der Cu(I) - Komplex (148). Die Cyanokomplexe von Fe(III) und Co(III) können nicht direkt, sondern nur über die Oxidation der zweiwertigen Metallkomplexe dargestellt werden (149), da das Fe^{3+} - Ion sofort in Gegenwart der basischen CN^- - Lösung hydrolysiert wird (150) und das Co^{3+} - Ion auf Grund seines hohen Normalpotentials von 1,84 V in wässriger Lösung nicht existent ist.

Kinetische Untersuchungen ergaben, dass einige Cyanokomplexe als labil (z.B.: Cr(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II), Cd(II)) oder als inert (z.B.: Cr(III), Fe(II), Fe(III), Co(III), Mo(IV)) eingestuft werden (144). Diese Klassifizierung bezieht sich auf die Austauschrate des mit ^{14}C markiertem CN^- - Ions in wässriger Lösung. Über die Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. Reaktionsordnungen der stufenweisen Substitutionen des Wassers durch CN^- - Ionen bei der Bildung der Cyanokomplexe sind nur wenige Untersuchungen vorhanden (151).

Durch die bisher bekannten Daten ist es möglich, optimale Bedingungen für die Cyanokomplexbildung einiger für die Umweltanalyse relevanter Übergangsmetalle in wässriger Lösung abzuschätzen. Auch Nebenreaktionen der Metallionen zu Hydroxokomplexen und des CN^- - Ions zu undissoziierter HCN durch die Einführung der Nebenreaktionskoeffizienten α können so berücksichtigt werden. Da Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) und Cd(II) nur mononukleare Hydroxokomplexe bilden, sind die Nebenreaktionskoeffizienten $\alpha_{M(OH)}$ unabhängig von der Metallionenkonzentration und können direkt aus der Literatur (152, 153) entnommen werden. Cu(II) - Ionen bilden jedoch auch binukleare Hydroxokomplexe der Form $\left[Cu_2(OH)_2\right]^{2+}$, sodass neben der OH^- -Ionenkonzentration auch die Gesamtkonzentration der Cu^{2+} - Ionen berücksichtigt werden muss. Da jedoch die Cu^{2+} - Konzentration in natürlichen Wasserproben in der Grössenordnung von 1 μM liegt und diese Konzentration nahe der Grenzkonzentration der "Barriere für einkernige Komplexe" (153) liegt (0,5 μM),

kann die Cu^{2+}-Konzentration für diesen Fall vernachlässigt werden. Mit Hilfe von Gleichung 3.1.(154) werden die Bedingungskonstanten $\beta_{M'L'}$ als Funktion des pH-Wertes berechnet:

$$\beta_{M'L'} = \frac{\beta_{ML}}{\alpha_{CN(H)}\,\alpha_{M(OH)}} \qquad (3.1.)$$

wobei maximale $\beta_{M'L'}$ - Werte für den pH - Bereich von 8 - 11 erhalten werden (Abb. 3.2.).

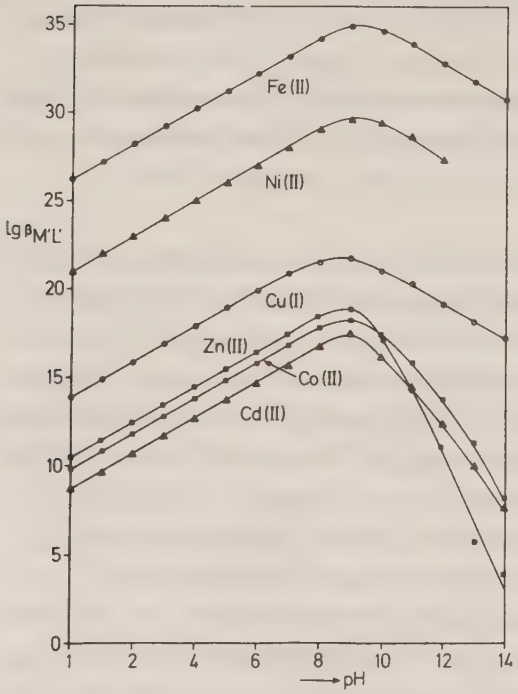

Abb. 3.2.:
Berechnete Bedingungskonstanten von Cyanokomplexen bei Berücksichtigung von Nebenreaktionen

Aus diesen Bedingungskonstanten wird der relative Bildungsgrad α_c der Komplexform ML_c mit der Beziehung (154):

$$\alpha_c = \frac{\beta_c \, a^c_{CN^-}}{\Sigma \beta_n \, a^n_{CN^-}} \qquad (3.2.)$$

berechnet. Werte von α_c werden in Abb. 3.3. für den Komplex $\left[Cd(CN)_c\right]^{2-c}$ dargestellt, ohne und mit Berücksichtigung der Nebenreaktionen bei pH = 11. Dabei wird beobachtet, dass bei pH = 11 die Cyanokomplexbildung erst bei einer freien Cyanid - Aktivität von 10^{-4} M einsetzt.

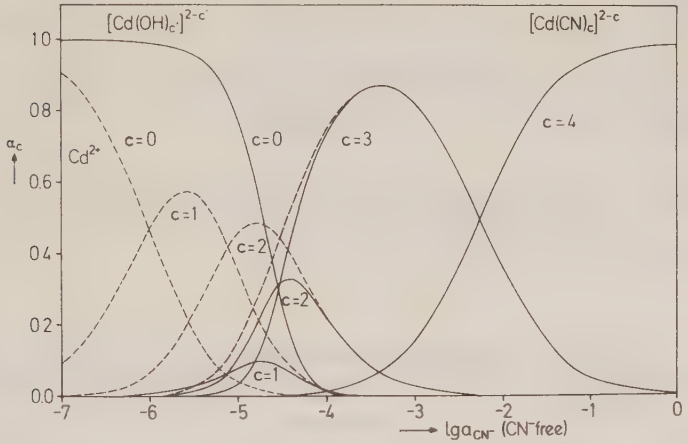

Abb. 3.3.: Relativer Bildungsgrad des Komplexes $\left[Cd(CN)_c\right]^{2-c}$ als Funktion der Cyanid - Aktivität. Gestrichelte Linie: Komplexbildung ohne Berücksichtigung der Nebenreaktionen, durchgezogene Linie: Komplexbildung bei pH = 11

In Abb. 3.4. ist für einige Übergangsmetallkomplexe der relative Bildungsgrad α_c bei pH = 11 aufgezeichnet, wobei für Ni, Zn, Cd und Cu c = 4, für Fe(II) c = 6 und für Co(II) c = 5 ist. Daraus ist zu erkennen, dass trotz hoher Stabilitätskonstanten die freie CN^- - Aktivität mindestens 10^{-2} M sein muss, damit negativ geladene Cyanokomplexe vorliegen.

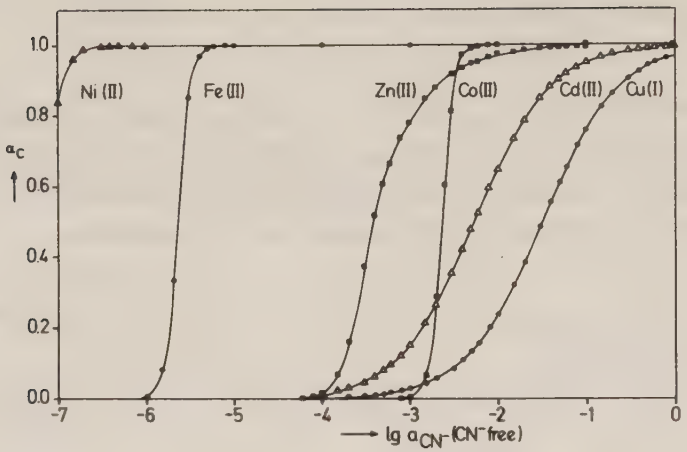

Abb. 3.4.: Relativer Bildungsgrad verschiedener Cyanokomplexe (für Ni, Zn, Cd, Cu: c = 4; für Fe: c = 6; für Co: c = 5)

3.1.3. Verhalten von Übergangsmetallkomplexen in Wasser - Alkohol - Gemischen

Auf Grund der dielektrischen Eigenschaften von Wasser sind Elektrodepositionen von Metallkomplexen in molekularer Form aus wässriger Lösung nicht möglich, denn die Voraussetzung für die Abscheidung von Cyanokomplexen ist die anodische Bildung von Al_2O_3 (siehe Abschnitt 3.2.1.4.).Das dazu notwendige Potential (E_o = - 1,35 V (155) führt in wässriger Lösung zur Zersetzung des Wassers und der Cyanokomplexe. Durch Zumischungen von polaren, organischen Lösungsmitteln können die dielektrischen Eigenschaften des Wassers so verändert werden, dass die Dielektrizitätskonstante ε abnimmt (Abb. 3.5.) Dadurch wird zwar die zur Abscheidung notwendige Badspannung stark erhöht, die resultierende Stromdichte reicht jedoch für Zersetzungsreaktionen an der Elektrodenoberfläche nicht mehr aus.

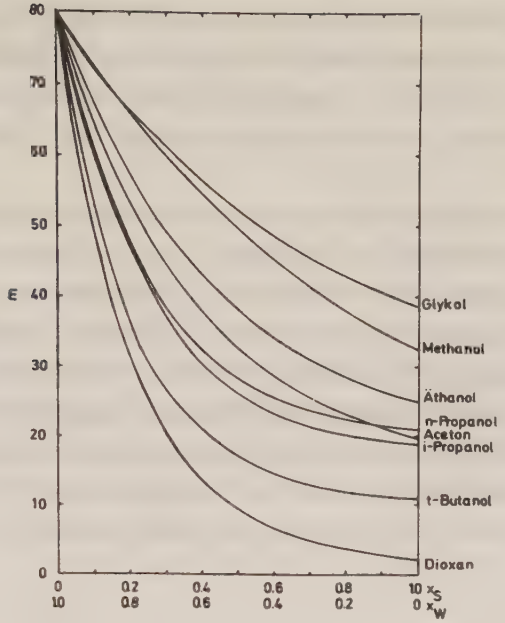

Abb. 3. 5.: Dielektrizitätskonstanten von wässrig - organischen Lösungen (156)

Da die Dielektrizitätskonstante ε mit der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels und der Oberflächenladungsdichte der Ionen zusammenhängt, ändert sich mit ε sowohl die Struktur des Lösungsmittels als auch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen. So liegen in Gemischen mit $\varepsilon > 40$ nur freie Ionen vor, während reine Ionenpaare bei Lösungen mit $\varepsilon < 15$ vorherrschen. In Lösungsmitteln mittlerer Dielektrizitätskonstanten ($\varepsilon \sim 20$ - 30) ist das Verhältnis von freien zu assoziierten Ionen stark vom Elektrolyten abhängig (157).

In diesen binären Gemischen bilden die Ionen Solvathüllen aus, deren Zusammensetzung von der umgebenden Lösung ganz verschieden sein kann (158). Dabei werden Anionen bevorzugt durch Wasser solvatisiert, was durch die Ausbildung von Wasserstoff - Brückenbindungen mit Anionen erklärt werden kann. Kationen werden dagegen stärker durch

Lösungsmittel mit Donoreigenschaften solvatisiert. Die ausgewählte Solvatation der Kationen und der Anionen beeinflusst die Stabilität der an einem chemischen Gleichgewicht beteiligten Ionen und somit auch die Stabilität der Komplexform ML_c, sodass dies auch zu einer Verschiebung des Komplexgleichgewichts führt (159).

Über das Verhalten von Cyanokomplexen in wässrig - organischen Medien ist wenig bekannt. Am Beispiel von AgCl wurden jedoch von Kim und Duschner (160) die thermodynamischen Bildungskonstanten der Chlorokomplexe in gemischten Wasser - Äthanol - Lösungen über Löslichkeitsmessungen bestimmt. Wie nach der Born-Gleichung erwartet, nimmt mit abnehmender Dielektrizitätskonstanten die Solvatationsenergie der Ionen zu, sodass die Löslichkeit und somit das Löslichkeitsprodukt abnimmt. Abb. 3. 6. gibt die Bildungskonstanten von AgCl und $AgCl_2^-$ ($ß_1$ und $ß_2$) als Funktion des Äthanol - Molenbruchs wieder. Dabei

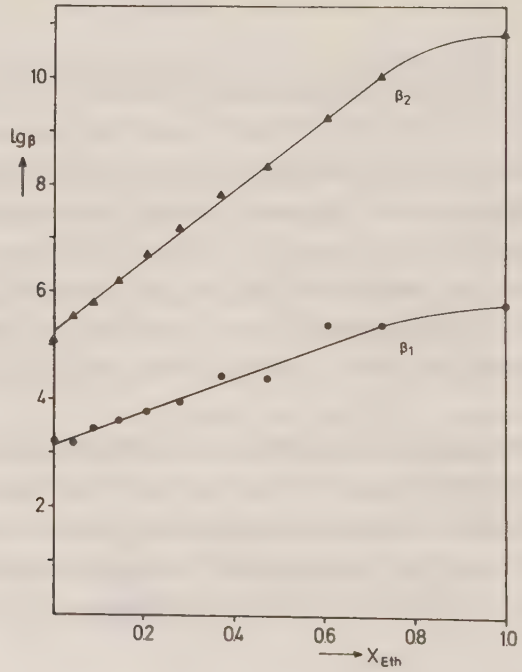

Abb. 3. 6.: Bildungskonstanten in Wasser - Äthanol - Mischungen (160)

steigen die Komplexbildungskonstanten mit zunehmendem Alkohol - Anteil, wobei der Komplex mit der höheren Ligandenzahl auch die grössere Bildungskonstante aufweist, sodass die Bildung der Ag - Komplexe mit hoher Ligandenzahl mit zunehmendem Äthanol - Anteil bevorzugt wird.

Da das Cl^- - und das CN^- - Ion sich chemisch sehr ähnlich verhalten, kann angenommen werden, dass sich Cyanokomplexe der Übergangsmetalle in gemischten Medien analog wie Chlorokomplexe verhalten. Dies bedeutet, dass in Wasser - Alkohol - Mischungen durch die mit zunehmendem Alkohol - Anteil kleiner werdende Dielektrizitätskonstante des Gemisches sich die Tendenz zur Bildung von Aggregaten erhöht, folglich auch die zur Komplexbildung. Parallel dazu nimmt auch die Löslichkeit sowie die Leitfähigkeit bzw. die Ionenwanderungsgeschwindigkeit ab.

3. 2. Anodische Elektrodeposition von Cyanokomplexen von Übergangsmetallen aus wässrig - organischen Medien

Die Technik der Elektrodeposition (161 - 163) beruht auf der Wanderung komplexer Ionen im elektrischen Feld hohen Potentials von etwa 50 - 2000 V bei kleinen Stromdichten von 0,5 - 25 mA cm^{-2}. Diese Bedingungen sind in Medien geringer Dielektrizitätskonstanten, aber ausreichendem Solvatationsvermögen für Ionen gegeben. Eigenschaften also, wie sie in Mischungen von Wasser mit polaren organischen Zusätzen vorliegen. Bei kleinen Zersetzungsraten des Lösungsmittels, bedingt durch die geringen Stromdichten, erfolgt die Abscheidung relativ ungestört durch Gasentwicklung. Die Zunahme der Komplexstabilität im Vergleich zu rein wässrigen Lösungen begünstigt die Abscheidungsrate noch zusätzlich. Quantitative Ausbeuten und Abscheidungen hoher Qualität erfordern jedoch Untersuchungen der voneinander abhängigen Parameter

des Systems. Diese waren die Zusammensetzung des gemischten Mediums, das Cyanid-zu-Metall-Verhältnis, die angewandte Feldstärke und die Abscheidungszeit.

3.2.1. Einzelmetall - Abscheidungen

3.2.1.1. Experimentelle Durchführung der Elektrodepositionen

3.2.1.1.1. Beschreibung der Elektrodepositionszelle

Die Elektrodepositionen wurden in einer Zelle durchgeführt, die in Abb. 3.7. dargestellt ist. Diese bestand aus einem Anodenblock aus Edelstahl und einer Glaszelle, die beide auf 20°C thermostatisiert wurden. Auf dem Anodenblock lag die als Trägermaterial verwendete Aluminiumfolie, die mit einer ringförmigen Teflondichtung bedeckt wurde und eine Fläche von 0,5 cm^2 zur Abscheidung freigab. Aluminium eignet sich deshalb besonders als Anodenmaterial, da es mit Cyanometallaten und anderen anionischen Komplexen schwerlösliche Verbindungen bildet, die fest auf der Oberfläche haften. Die verwendeten Folien (Goodfellow Metals Ltd., 99,99%;, 15 mg cm^{-2}) tragen wegen ihrer Reinheit und des

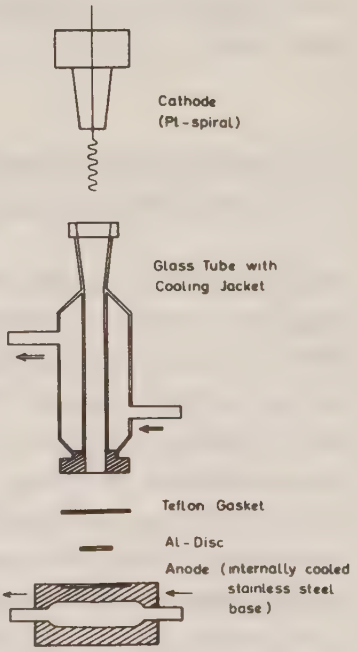

Abb. 3.7.: Thermostatisierbare Elektrodepositionszelle

geringen Massenabsorptionskoeffizienten des Al nur geringfügig zur Untergrundstrahlung bei. Die Glaszelle wurde durch Klammern fest mit dem Anodenblock verbunden. Die Kathode war eine Pt-Spirale mit einem Drahldurchmesser von 1 mm, deren Eintauchtiefe verstellbar war. Mit Hilfe eines Teflonstopfens wurde sie im Glaszylinder zentriert.

Abgeschieden wurde bei konstanter Spannung und variabler Stromdichte, wobei die Anode wegen der Erdverbindung durch die Kühlflüssigkeit auf Erdpotential gelegt wurde. Spannungsquelle war ein stabilisiertes Hochspannungsnetzgerät (Heinzinger, Bad Reichenhall (HN 20000-5)).

Elektrodenabstand bzw. Eintauchtiefe hatten grossen Einfluss sowohl auf die Abscheidung als auch auf die Schichtqualität. So waren die Ausbeuten bei kleinem Elektrodenabstand höher, die Schichten hafteten jedoch nicht fest. Optimale Schichten wurden erreicht bei einem Lösungsvolumen von 5 ml und einer Eintauchtiefe von 3 mm, woraus ein Elektrodenabstand von 4,5 cm resultierte. Elektrodenform (Spirale, Draht oder Blech) sowie Badtemperatur (10 - 40^{o}C) zeigten keinen messbaren Einfluss.

3.2.1.1.2. Messung der Abscheidungsausbeute

Die bei den Abscheidungen erzielten Ausbeuten wurden mit einem energie-dispersiven Röntgenspektrometer mit Cu-, Mo- und BaO-Sekundärtargetsystem gemessen (siehe Anhang). Die zur Kalibrierung notwendigen Standards wurden hergestellt, indem auf Al-Targets Volumina (20, 50, 70, 100, 120, 150 µl) bekannter Stammlösungen (1 mM) mit Eppendorff-Pipetten aufgetropft und langsam eingedampft wurden. Die dabei erhaltenen Metallsalzfilme besassen ebenfalls eine Fläche von 0,5 cm^{2}. Durch die mit Hilfe der Ausgleichsrechnung erhaltenen Kalibrierungsgeraden wurden die Ausbeuten ermittelt. Die in Tabellen

und Abbildungen angegebenen Standardabweichungen beziehen sich immer auf das gesamte Verfahren. Um bei den angegebenen Mengen einen statistischen Fehler von < 3% zu erhalten, waren meist Messzeiten von 400 sec bzw. 1000 sec notwendig (Totzeit ~ 5%).

3. 2. 1. 1. 3. Herstellung der Cyanokomplex - Lösungen

Zur Optimierung der Elektrodepositionstechnik wurden die einzelnen Metalle (10^{-3} M) in Lösungen variierender KCN-Konzentration ($5 \cdot 10^{-3}$M - $7,5 \cdot 10^{-2}$ M;, pH: 11) untersucht. Sie konnten bei den meisten ein- und zweiwertigen Übergangsmetallen aus Lösungen gewogener Mengen entweder der Chloride (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pt, Au, Hg) oder der Nitrate (Ag) durch Zugabe in eine vorgelegte KCN-Lösung entsprechender Konzentration erhalten werden. Auf Grund des Redox- und Hydrolyseverhaltens von Fe^{2+}-, Fe^{3+} - und Co^{3+}-Ionen wurden deren feste Cyanokomplexe direkt in Lösung gebracht. Die Komplexe von V(III), Cr(III) und Mn(II) wurden nach Standardverfahren (144, 164) hergestellt. Diese Cyanokomplexe sind in wässriger Lösung nur begrenzt stabil. Deswegen wurde auch das Depositionsverhalten der stabilen Oxokomplexe NH_4VO_3, K_2CrO_4 und $KMnO_4$ untersucht. Die verwendeten Reagentien waren suprapur oder p. a. (Merck oder Riedel de Haen), das Wasser war entionisiert und bidestilliert.

3. 2. 1. 2. Abscheidungen von Fe(II)-, Fe(III)-, Co(II)-, Co(III)-, Ni(II)-, Cu(I)-, Zn(II)- und Cd(II)-Cyanokomplexen

3. 2. 1. 2. 1. Abhängigkeit der Abscheidung von der Zusammensetzung der Depositionslösung

Die Abscheidung und die Qualität der Probe ist direkt von der Natur des polaren organischen Zusatzes und dessen Mischungsverhältnis mit Wasser

abhängig. Durch deren solvatisierende Eigenschaften und wegen ihrer vollständigen Mischbarkeit mit Wasser sind vor allem niedrige Alkohole als Zusätze bei der Elektrodeposition geeignet. Aceton z. B. zersetzt sich während der Abscheidung und bildet mit den Metallen undefinierbare, farbige Niederschläge (165).

Der Einfluss der Alkohole Methanol, Äthanol und Propanol-2 auf die Abscheidung von Cyanocuprat wurde untersucht. Mit Methanol und Äthanol als organische Zusätze wurden unabhängig von der Variation aller Parameter keine zufriedenstellenden Abscheidungen erhalten (Tabelle III). Dies hängt mit den hohen Dielektrizitätskonstanten der Medien (Abb. 3. 5.) zusammen, sodass die Al-Anode durch die resultierenden Stromdichten (10 mA cm^{-2} bei 400 V) stark angegriffen wurde.

Tabelle III: Abscheidungen von Cyanocuprat (100 nmol) aus Wasser-Alkohol-Mischungen

Alkohol	Vol.-%	$X_{Alkohol}$	Abscheidungsrate %	Bemerkungen
Methanol	99	0,98	36	unregelmässige, fleckige Schicht
Aethanol		0,96	40	"
Propanol-2		0,95	-	zu geringe Löslichkeit des $K_3Cu(CN)_4$
Methanol	93	0,83	44	stark aufgeraute Schicht
Aethanol		0,77	98	"
Propanol-2		0,72	99	gleichmässige, festhaftende Schicht
Methanol	88	0,73	-	zu hohe Stromdichte
Aethanol		0,66	-	"
Propanol-2		0,60	98	gleichmässige, festhaftende Schicht

Wurde dagegen Propanol-2 als organische Komponente verwendet, konnten bei optimalen Bedingungen quantitative Abscheidungen in dünnen, gleichförmigen und festhaftenden Schichten erzielt werden. Abb. 3. 8a. zeigt Depositionsausbeuten für verschiedene Cyanometallate in Abhängigkeit des Alkohol-Molenbruchs der Wasser-Propanol-2-Mischungen.

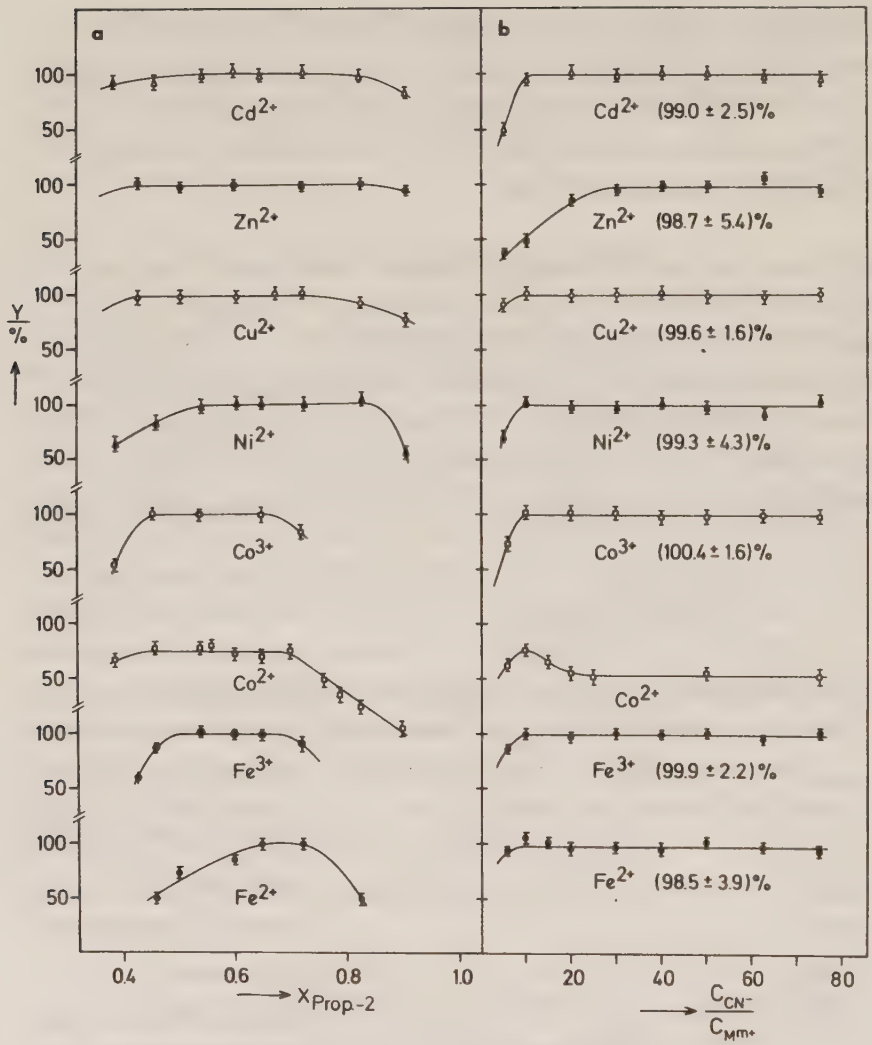

Abb. 3.8.: Abscheidungen von Cyanometallaten

(a) als Funktion des Propanol-2-Molenbruchs

($C_M{}^{m+}$: 100 nmol, $C_{CN^-}/C_M{}^{m+}$: 40)

(b) als Funktion des $C_{CN^-}/C_M{}^{m+}$ - Verhältnisses

($X_{Propanol-2}$: 0,72)

Quantitative und gut reproduzierbare Abscheidungen wurden erhalten, wenn die wässrigen Cyanidlösungen (pH: 11) von Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(I), Zn(II) und Cd(II) mit entsprechenden Mengen von Propanol-2 so gemischt wurden, dass die Alkohol-Molenbrüche zwischen 0,50 und 0,75 lagen. Für Fe(II) war der Bereich der quantitativen Abscheidung etwas schmaler, während Co(II) nur mit einer konstanten Ausbeute von etwa 70% abzuscheiden war. Diese Bedingungen wurden nach 30 min Abscheidungszeit bei Spannungen von 1000 V und Stromdichten unterhalb von 8 mA cm^{-2} erzielt.

Diese optimalen Werte für die Abscheidung stehen in direktem Zusammenhang mit den dielektrischen und strukturellen Eigenschaften der Wasser-Propanol-2-Mischungen. In erster Näherung sind sie durch die reziproken Dielektrizitätskonstanten $1/\varepsilon$ der Gemische gegeben (Abb. 3.9.)

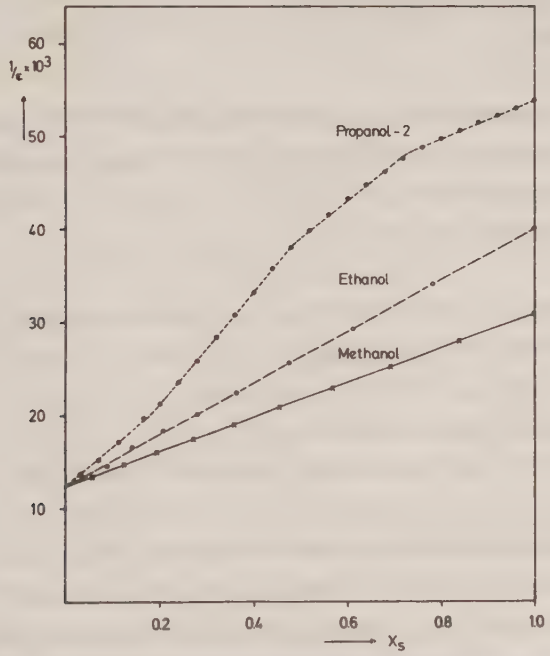

Abb. 3.9.: Reziproke Dielektrizitätskonstante $1/\varepsilon$ als Funktion der Alkohol - Molenbrüche

Methanol und Äthanol zeigen lineare Abhängigkeiten vom Alkohol - Molenbruch. Für Propanol-2-Wasser-Mischungen ergeben sich 4 lineare Bereiche, bei denen nur leichte Änderungen der Strukturen des Lösungsmittels vermutet werden. Deutliche Änderungen der Lösungsmittelstruktur werden für die Schnittpunkte der geraden Linien angenommen. Dieses lineare Verhalten zwischen den Alkohol-Molenbrüchen von 0,50 und 0,75 scheint in enger Beziehung mit den optimalen Abscheidungsbedingungen zu stehen, die eben in diesem Bereich erhalten werden. Offensichtlich werden durch die dielektrischen und strukturellen Eigenschaften dieser Mischungen die Solvatation der anionischen Spezies durch die individuellen Komponenten der Lösung begünstigt und somit auch die Abscheidung in molekularer Form.

3.2.1.2.2. Abhängigkeit der Abscheidung vom $C_{CN^-} / C_{M^{m+}}$ - Verhältnis

Ausser von der Lösungsmittelzusammensetzung ist die Abscheidung noch von der ionischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung abhängig und zwar vom pH-Wert und vom $C_{CN^-} / C_{M^{m+}}$ - Verhältnis, die den Grad der Komplexbildung bestimmen.

Optimale Bedingungen für die Bildung von Cyanokomplexen ergeben sich im pH-Bereich zwischen 8 und 11 (Abb. 3.2.), wobei die freie Cyanidkonzentration grösser als 10^{-3}M sein muss (Abb. 3.4.). In Abb. 3.8b. ist die prozentuale Ausbeute in Abhängigkeit der $C_{CN^-} / C_{M^{m+}}$ - Verhältnisses dargestellt. Die Abscheidung zeigt einen steilen Anstieg, wenn das $C_{CN^-} / C_{M^{m+}}$ - Verhältnis den stöchiometrischen Wert übersteigt, der durch die Koordinationszahl der entsprechenden Metalle gegeben ist. Hohe und gut reproduzierbare Ausbeuten von etwa 99% wurden für Proben von je 100 nmol Fe(II), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(I), Zn(II) und Cd(II) bei einem $C_{CN^-} / C_{M^{m+}}$ - Verhältnis oberhalb von 20 über einen grossen Bereich erreicht, der dann unabhängig vom $C_{CN^-} / C_{M^{m+}}$ - Ver-

hältnis war. Quantitative Abscheidungen waren erst dann nicht mehr möglich, als die Gesamtionenstärke der Lösung grösser als 0,2 war. Dabei ergaben sich hohe Stromdichten, die zur Korrosion der Al-Anoden führten, sodass die Schichten sehr leicht abblätterten.

3.2.1.2.3. Abhängigkeit der Abscheidung von der Badspannung

Elektrolytische Abscheidungen können entweder bei konstanter Stromdichte (galvanostatisch) oder bei konstantem Potential (potentiostatisch) durchgeführt werden. Wurden die Abscheidungen der Cyanokomplexe galvanostatisch (Stromdichte: 5 mA cm^{-2}, Ionenstärke: 0,01 - 0,05) durchgeführt, so stieg die Badspannung ständig an und erreichte nach wenigen Minuten Spannungen von 1500 V, bei denen Funkenentladungen auftraten. Daher erfolgten die Abscheidungen bei konstanter Badspannung. Das optimale Potential ergab sich aus der Variation der Spannung zwischen 500 V und 1250 V bei Abscheidungszeiten bis 45 min (Abb. 3.10).

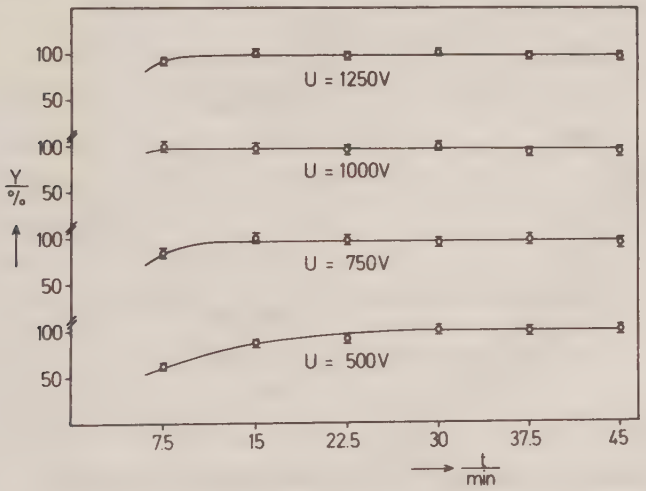

Abb. 3.10.: Abscheidung des Cyanocuprat-Komplexes in Abhängigkeit der Abscheidungszeit bei verschiedenen Badspannungen (C_{Cu^+}: 100 nmol, C_{CN^-} / C_{Cu^+}: 40, $X_{Propanol-2}$: 0,72)

Innerhalb von 500 V und 1250 V war die Abscheidung unabhängig von der angelegten Feldstärke, wobei für maximale Abscheidungen die notwendige Zeit mit zunehmender Spannung abnahm. Dies ist auf die erhöhte Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im elektrischen Feld zurückzuführen. Oberhalb von 1250 V trat starke Gasentwicklung durch die Zersetzung des Lösungsmittels ein, was eine merkliche Verschlechterung der Schichtqualität zur Folge hatte. Dies war auch bei Abscheidungzeiten länger als 45 min bei Ionenstärken grösser als 0,1 der Fall. Als besonders günstig erwiesen sich Abscheidungen von 1000 V von 30 min Dauer bei Propanol-2-Molenbrüchen von 0,72 und 0,60.

Während der Abscheidung bei den obengenannten Bedingungen konnte keine Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels bei Propanol-2-Molenbrüchen von 0,72 bzw. 0,60 festgestellt werden (Abb. 3.11.). Der Gehalt an Propanol-2 und H_2O wurde gaschromatographisch gemessen (Beckman GC-55, Säule: Chromosorb 102, Länge: 1m, Detektor: TCD).

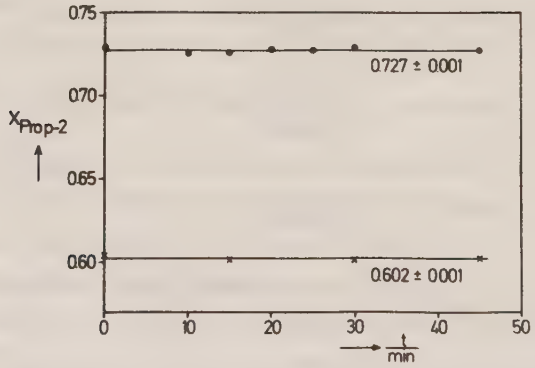

Abb. 3.11.: Zusammensetzung der Wasser-Propanol-2-Mischung während der Abscheidung
(C_{Cu^+}: 100 nmol, C_{CN^-}/C_{Cu^+}: 40, U: 1000 V)

3. 2. 1. 2. 4. Abhängigkeit der Abscheidung von der Menge der Cyanokomplexe

In der analytischen Chemie ist die vorgestellte Technik der Elektrodeposition nur dann brauchbar, wenn gleich hohe Ausbeuten und gute Schichtqualitäten bei konstanten Abscheidungsbedingungen in dem für die Spurenanalytik erforderlichen grossen Massenbereich möglich sind. Abb. 3. 12. zeigt eine lineare Beziehung zwischen der Ausgangsmenge und der abgeschiedenen Menge. Diese wird hier durch die Intensität der emittierten K α- Röntgenlinie dargestellt. Diese Linearität erstreckt sich für 4-fach koordinierte Komplexe (Ni, Cu, Zn, Cd) von der Bestimmungsgrenze von etwa 1, 5 nmol cm^{-2} bis 1 µmol cm^{-2} und für 6-fach koordinierte Komplexe (Fe(II), Fe(III), Co(III)) bis 0, 3 µmol cm^{-2}. Diese Linearität zeigt, dass quantitative Ausbeuten über einen Konzentrationsbereich von fast 3 Grössenordnungen möglich sind, wie er für Analysen von Spurenmetallen in wässriger Lösung relevant ist.

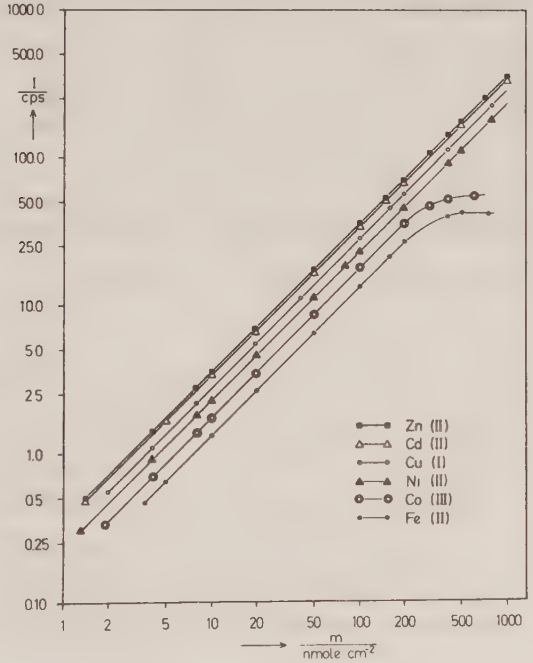

Abb. 3. 12.: Intensitäten der emittierten K α - Röntgenpeaks als Funktion der abgeschiedenen Metallmenge ($C_{CN^-}/C_{M^{m+}}$: 40, $X_{Prop.-2}$: 0, 72, U: 1000 V, t: 30 min)

Die abgeschiedenen Schichten waren dünn, gleichmässig und fest haftend, sodass auf mühsame Absorptions- und particle size Korrekturen verzichtet werden konnte. Dies wurde bestätigt durch die sehr gute Übereinstimmung (Tabelle IV) der theoretisch berechneten Empfindlichkeit für verschiedene Elemente (cps cm^2 mol^{-1}) (Berechnung Anhang Kap. 6. 4. 4.) mit den aus Abb. 3. 12. ermittelten. Dabei wurden die Empfindlichkeiten S_i auf die der Cu-K α-Linie bezogen, um das Produkt $I_o G$ aus Anfangsintensität und Geometriefaktor der Bestimmungsgleichung 6. 1. eliminieren zu können.

Tabelle IV: Vergleich der relativen Empfindlichkeiten einiger Übergangsmetalle, theoretisch und aus experimentellen Daten berechnet

Sekundärtarget	K_α - Linie	berechnete Empfindlichkeit	gemessene Empfindlichkeit S_1	s
Mo	Fe	0,449	0,465	0,020
(40 kV, 30 mA)	Co	0,605	0,623	0,022
	Ni	0,787	0,811	0,027
	Cu	1,000	1,000	0,045
	Zn	1,277	1,246	0,043
Ba	Cu	1,000	1,000	0,074
(50 kV, 35 mA)	Cd	1,861	1,779	0,105

3. 2. 1. 3. Abscheidungen von V(III)-, V(V)-, Cr(III)-, Cr(VI)-, Mn(II)-, Mn(VII)-, Ag(I)-, Pt(II)-, Au(I)- und Hg(II)- Cyano - und Oxokomplexen

Bei optimalen Abscheidungsbedingungen wurde das Depositionsverhalten weiterer Übergangsmetalle untersucht, die hinsichtlich der Hydrolyse stabile (Ag(I), Pt(II), Au(I), Hg(II)) ebenso wie instabile Cyanokomplexe (V(III), Cr(III), Mn(II)) bilden (Tabelle V).

Tabelle V: Abscheidungen von Cyano- und Oxokomplexen
(C_Mm+ : 100 nmol, C_{CN^-}/C_{M^+} : 40, pH: 11,
U: 1000 V, t: 30 min)

Uebergangs-metall	Oxidations-stufe	Ligand	Abscheidungsrate (%) $X_{Propanol-2} = 0,60$		$X_{Propanol-2} = 0,72$	
V	III	CN^-	32	5	37	5
	V	O^{2-}	84	10	77	9
Cr	III	CN^-	38	5	40	5
	VI	O^{2-}	95	6	102	6
Ag	I	CN^-	96	2	97	2
Pt	II	CN^-	95	3	105	3
Au	I	CN^-	96	3	101	3
Hg	II	CN^-	90	7	83	7

Während Ag(I)-, Pt(II)- und Au(I)-Cyanokomplexe quantitativ abgeschieden wurden, wurde Hg(II) teilweise durch Al der Anode unter Amalgambildung reduziert, was sehr schlecht haftende Schichten zur Folge hatte. Durch die Redoxinstabilität und das hydrolytische Verhalten von V(III) und Cr(III) konnten die Cyanokomplexe nur mit geringer Ausbeute abgeschieden werden. Die Deposition von Mn(II) wurde durch die Ausfällung von $KMn(CN)_3$ und durch die Oxidation zu Mn(III) beeinflusst. Mn(III)

bildet einen thermodynamisch instabilen Komplex, der in basischer Lösung zu $Mn(OH)_3$ hydrolysiert wird, sodass geringe und schlecht reproduzierbare Ausbeuten erhalten wurden. Hohe Ausbeuten von V und Cr wurden dagegen bei Abscheidungen ihrer Oxokomplexe VO_3^- und CrO_4^{2-} erzielt, die im alkalischen Medium stabile Anionen bilden. Das Permanganation konnte nicht abgeschieden werden, da es durch das hohe Normalpotential bei diesen Bedingungen zu MnO_2 reduziert wurde.

3. 2. 1. 4. Diskussion möglicher Abscheidungsmechanismen

Bei Elektrolysen mit konstantem Elektrodenpotential kann aus dem Stromdichteverlauf die Kinetik der Abscheidung bestimmt und daraus auf deren Mechanismus geschlossen werden (155). Bei Badspannungen von 1000 V ist dies nicht möglich, weil die resultierenden Strommengen viel grösser als die transportierten Ladungsmengen sind. Der Stromdichteverlauf gibt deswegen nicht Hinweise auf die Abscheidung, sondern auf die Vorgänge an der Oberfläche des Elektrodenmaterials. Abb. 3. 13a. zeigt die zeitliche Abhängigkeit der Stromdichte bei verschiedenen Propanol-2-Molenbrüchen (konstante Ionenstärke) und bei verschiedenen C_{CN^-}/C_{Cu^+} - Verhältnissen (konstanter Propanol-2-Molenbruch). Der Verlauf der Stromdichte ist typisch für Elektroden, bei denen durch anodische Polarisation Oxidschutzschichten entstehen. Dabei steigt die Stromdichte zunächst leicht durch die einsetzende Oxidation des Aluminiums und der sofortigen Bildung von Al_2O_3 entsprechend der Reaktionsgleichung bei alkalischen Elektrolyten (166):

$$2Al + 6OH^- \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O + 6e^-$$

Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche steigt der Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Elektrolyten, d. h. die Stromdichte

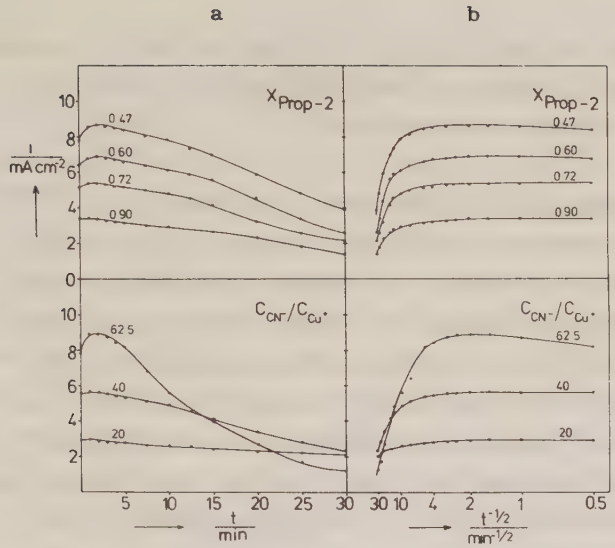

Abb. 3. 13. : Stromdichteverlauf bei der Abscheidung von Cyanocuprat (C_{Cu^+} : 100 nmol) in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit, aufgetragen in t (a) und $t^{-1/2}$ (b).

fällt zunächst steiler und dann immer flacher ab. Die Stromdichtekurven verlaufen im Bereich von 9 - 2 mA cm^{-2}, abhängig von der Ionenstärke und der Dielektrizitätskonstanten der Lösung.

Der Stromdichteverlauf während der Passivierung einer Elektrodenoberfläche wurde von Müller (167) und Franck (168) eingehend untersucht. Dabei geht der eigentlichen Passivierung stets ein anodischer Bedeckungsvorgang voraus. Ist diese Flächenbedeckung praktisch vollendet, so erfolgt das Wachstum der Deckschicht in die Tiefe. Die Zusammenhänge von Stromdichte und Zeit ergeben sich dann aus dem Tiefenbedeckungsgesetz (169):

$$B \times (i \times i_0) \times (i^2 + i_0^2)^{-1/2} = t^{-1/2} \qquad (3.3.)$$

wobei i_o die Anfangsstromdichte und B ein Produkt aus elektrochemischen Konstanten wie spez. Leitfähigkeit, Spannung, elektrochemisches Äquivalent und Überführungszahl des Anions ist.

Abb. 3.13b. zeigt den Stromdichteverlauf in Abhängigkeit von $t^{-1/2}$ entsprechend dem Tiefenbedeckungsgesetz. Auffallend ist der deutliche Knick im Stromdichteverlauf, der bei gleicher Ionensärke (0,05) und variierendem ϵ bei etwa 7 min liegt. Die Lage des Knicks ist unabhängig von der Art des abzuscheidenden Cyanokomplexes. Je nach Gesamtkonzentration bzw. Ionenstärke der Lösung tritt der Knick nach etwa 5 bis 12 min auf. Dies bedeutet, dass bis zu diesem Zeitpunkt Flächenbedeckung vorherrscht. Die dabei entstehende Schichtdicke des Oxidfilms liegt bei etwa 1 µm (169). Bei der Bildung von Al_2O_3 als Deckschicht kann mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes aus Stromdichte und Zeitpunkt des Knicks die gebildete Menge an Al_2O_3 abgeschätzt werden. Von der gemessenen Strommenge müsste jedoch noch der Betrag subtrahiert werden, der aus der wegdiffundierenden Stoffmenge resultiert (168). Da dieser bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht bestimmt werden konnte, wird zur Abschätzung der Al_2O_3-Bildung die gesamte Stromdichte eingesetzt. Die gebildete Menge liegt bei etwa 200 µg cm^{-2}, was einer Schicht von etwa 1 µm reinem Al_2O_3 entspricht. Nach der Flächenbedeckung fällt die Stromdichte entsprechend dem Tiefenbedeckungsgesetz ab und erreicht nach etwa 60 - 80 min je nach Ionenstärke die Stromdichte 0, d.h. die nichtleitende Deckschicht ist vollständig geschlossen. Dieser Zeitpunkt wird bei höheren Ionenstärken früher erreicht, wie der steilere Abfall der Kurve deutlich zeigt.

Eine mögliche Erklärung des Abscheidungsmechanismus sollte von der Struktur, der Zusammensetzung und der Dicke der Oxidschicht ausgehen. Untersuchungen (166) der Passivierung von Aluminium ergaben, dass es sich bereits bei der Einwirkung von Luftsauerstoff mit einer amorphen

und 20 - 30 Å dicken Oxidschicht überzieht. Wird dieses bedeckte Aluminium als Anode in einen Elektrolyten getaucht, so bildet sich vorwiegend γ-Al_2O_3. Dieses oberflächenaktive Oxid enthält stets noch Wasser gebunden, wobei ein Teil dieses Wassers an den Porenwänden in Form von OH-Gruppen vorliegt. Durch IR-Messungen konnte Peri (170) zeigen, dass diese Hydroxylgruppen in 5 verschiedenartigen chemischen Umgebungen vorliegen, wovon einige schwach sauren Charakter zeigen. Dadurch ist das γ-Al_2O_3 im Gegensatz zu α-Al_2O_3 (Korund) in der Lage, Kationen und Anionen physikalisch zu adsorbieren und/oder chemisch zu binden (171), weshalb es auch zu deren chromatographischen Trennungen eingesetzt wird. Bei Anionen ist die physikalisch adsorbierte Menge etwa doppelt so gross wie die chemisch sorbierte, wobei die Adsorption reversibel und die adsorbierten Verbindungen mit H_2O auswaschbar sind (172). Dagegen können die bei der anodischen Elektrodeposition abgeschiedenen Cyano- und Oxokomplexe nicht ausgewaschen werden, selbst nicht mit 2 n HCl. Somit kann angenommen werden, dass Chemiesorption vorliegt. Diese beruht auf dem Austausch von OH-Gruppen des γ-Al_2O_3 mit den in Lösung befindlichen Anionen (173). Dieses γ-Al_2O_3 kristallisiert im Spinell-Gitter, in das dann die gebundenen Anionen eingebaut werden.

Die Abhängigkeit der Abscheidung der Cyanokomplexe von der Bildung von Al_2O_3 zeigt Abb. 3.14., in der die Abscheidung von Cyanocuprat als Funktion von $t^{-1/2}$ aufgetragen ist. Sofort nach Anlegen der Badspannung beginnt die Abscheidung des Komplexes. Diese verläuft nach 1 min linear auf die 100% - Grenze zu, wobei die Steigung unabhängig von der abzuscheidenen Menge an Cyanocuprat (50, 200, 500 nmol cm^{-2}) ist. Die Abscheidungen sind nach 5 - 15 min quantitativ. Dieser Bereich scheint in Übereinstimmung mit den Aussagen über die Flächenbedeckung der Al-Anode mit Al_2O_3 zu sein.

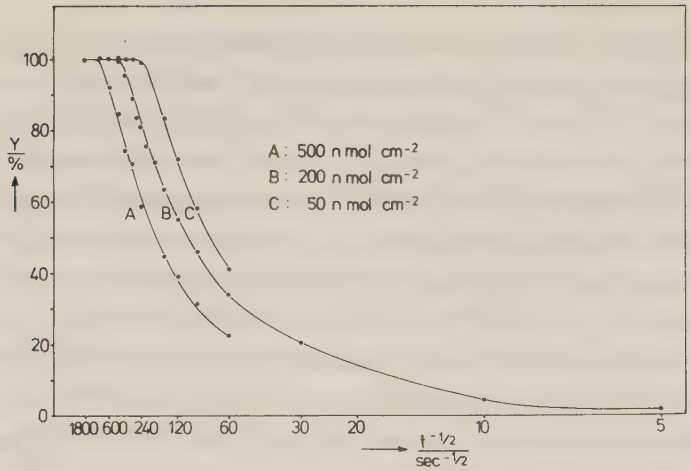

Abb. 3.14.: Abhängigkeit der Abscheidung von Cyanocuprat von der Zeit ($t^{-1/2}$) bei verschiedenen abzuscheidenden Mengen (C_{CN^-}/C_{Cu^+}: 40, U:1000V)

Die Abscheidungen der Cyanometallate werden sehr stark von Chlorid- und Sulfationen beeinflusst. Werden die Cyanokomplexlösungen aus Metallsulfaten anstelle von Chloriden oder Nitraten hergestellt, so nehmen die Ausbeuten merklich ab (Abb. 3.15.). Dies kann durch den gleichzeitigen Austausch der Cyanokomplex-, Chlorid- und Sulfationen mit der Oberflächenschicht erklärt werden. Jedoch können Chloridionen gegen Cyanokomplexionen auf Grund der unterschiedlichen Selektivität der Oberfläche ausgetauscht werden. Desweiteren fördern Chloridionen die Bildung von γ-Al_2O_3. Gleichzeitig bildet sich auch $Al(OH)_3$, das sich locker auf der Oberfläche der Anode niederschlägt, aber keine messbaren Mengen an Metallaten enthält. Dagegen verhindern Sulfationen sowohl die Bildung von γ-Al_2O_3 als auch den Austausch von Cyanokomplexanionen. Ein Verhalten, das schon Schäfer et al. (173) und Pryor (166) beobachteten. Der unterschiedliche Einfluss auf die Al_2O_3 - Bildung an der Anodenoberfläche von Chlorid- und Sulfationen macht sich auch deutlich im Stromdichteverlauf bemerkbar (Abb. 3.16.).

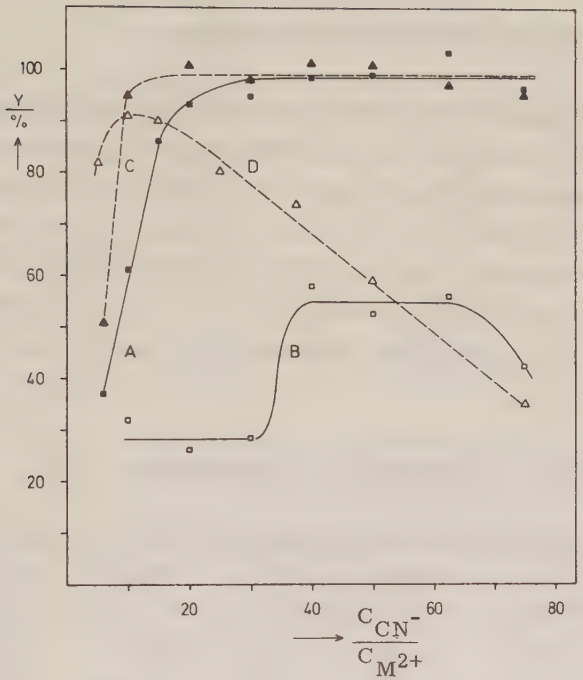

Abb. 3.15.: Abscheidung der Abscheidung bei Zn und Cd vom $C_{CN^-}/C_{M^{2+}}$ - Verhältnis in Gegenwart vom Anion Chlorid (Zn: A, Cd: C) oder Sulfat (Zn: B, Cd: D)

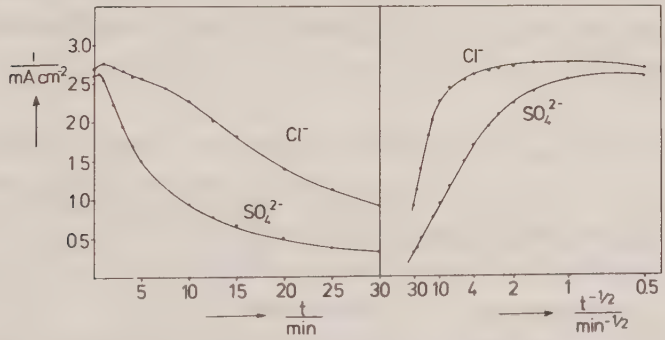

Abb. 3.16.: Zeitlicher Stromdichteverlauf bei der Abscheidung von Zn in Gegenwart von Chlorid oder Sulfat

3.2.2. Simultane Multielementabscheidungen

Die bisher vorgestellten Abhängigkeiten und Bedingungen wurden für Lösungen ermittelt, die nur ein Übergangsmetall enthielten. Bei Wasseranalysen sind jedoch gleichzeitige Multielementabscheidungen mit reproduzierbar hohen Ausbeuten notwendig. Darum wurden Multielementlösungen hergestellt, die Übergangsmetalle unterschiedlicher Konzentration enthielten (Tabelle VI), wobei das Cr als CrO_4^{2-}, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Cd als Cyanokomplex der zweiwertigen Metalle vorlagen.

Tabelle VI: Zusammensetzung der Testlösung

Na^+	20 mM	Cr^{3+}	80 µM	Ni^{2+}	80 µM
Mg^{2+}	3 mM	Mn^{2+}	200 µM	Cu^{2+}	80 µM
Ca^{2+}	4 mM	Fe^{3+}	500 µM	Zn^{2+}	200 µM
		Co^{2+}	80 µM	Cd^{2+}	40 µM

Die elektrochemischen Abscheidungsbedingungen waren ähnlich wie bei den Einzelmetallabscheidungen, die resultierenden Stromdichten lagen jedoch durch die grösseren Ionenstärken durchschnittlich um 4 $mA\,cm^{-2}$ höher.

Abb. 3.17. zeigt zwei Röntgenspektren, die bei der Bestimmung von Cr, Fe, Co, Ni, Cu und Zn mit dem Mo - Sekundärtarget und von Cd mit dem BaO - Target erhalten wurden. Zusätzlich sind die jeweiligen Untergrundspektren miteingezeichnet, deren Linien durch die Verunreinigungen der Probenkammer (Pb, Ar), der Probenhalterung (Cl), des Aluminiums (Fe) und des Anregungsspektrums (Cu, W-L, Sb) herrühren.

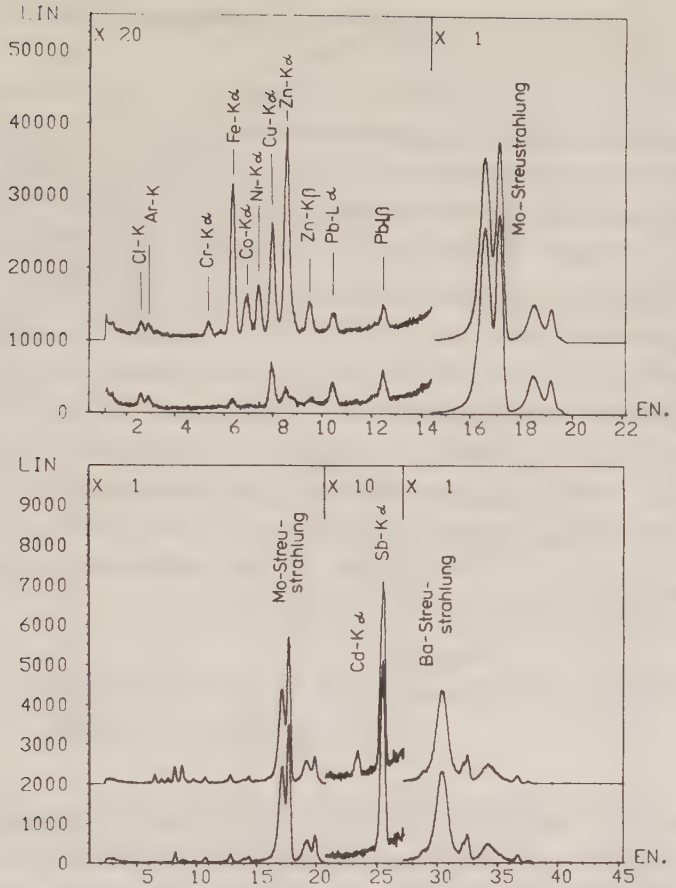

Abb. 3.17.: Röntgenspektren einer Multielementabscheidung von 20 nmol Cr, 125 nmol Fe, 20 nmol Co, Ni, Cu, 50 nmol Zn und 10 nmol Cd

(C_{CN^-}: 20 mM, $X_{Prop.-2}$: 0,72, U: 1000 V, t: 30 min)
(Messzeit pro Spektrum: 1000 sec, Mo:40 kV, 30 mA, BaO: 50 kV, 35 mA)

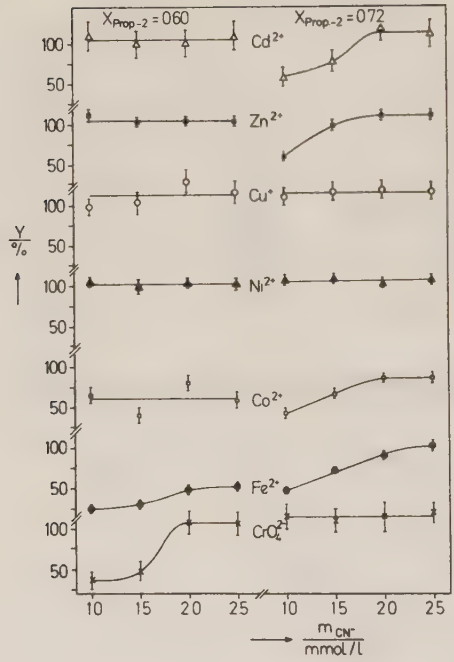

Abb. 3.18.:
Simultane Multielement-Abscheidung von Oxo- und Cyanokomplexen ($C_M{}^{m+}$: Tabelle IV, U: 1000 V, t: 30 min)

In Abb. 3.18. sind die Ausbeuten der Multielementbestimmungen in Abhängigkeit der Gesamtcyanidkonzentrationen bei den Propanol-2-Molenbrüchen 0,60 und 0,72 dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass eine gleichzeitige quantitative Multielementabscheidung bei einer Cyanidkonzentration oberhalb von 20 mM ($C_{CN^-}/C_{\Sigma M^{m+}} \geq 20$) möglich ist für Cr, Ni, Cu, Zn und Cd bei einem Propanol-2-Molenbruch von 0,60 und 0,72, wobei dies für Fe(II) nur bei 0,72 erreicht werden kann. Co(II) wird wiederum nicht quantitativ, jedoch bei 0,72 mit 70% gut reproduzierbar abgeschieden. Das Abscheidungsverhalten der Metallate im Multielementversuch entspricht also dem der Einzelmetallabscheidungen.

3. 2. 3. Abscheidung von Cyanokomplexen nach vorheriger Anreicherung durch Ionenaustausch

Solvatisierte Ionen von Übergangsmetallen bilden Cyanokomplexe nur in alkalischer Lösung. Bei natürlichen Wasserproben ist eine direkte Komplexierung nicht möglich, da im alkalischen Medium Mg und Fe auf Grund des kleinen Löslichkeitsproduktes als Hydroxide ausfallen. Da die Konzentration der Spurenmetalle dabei durch Mitfällung erniedrigt werden kann, wurde ein Verfahren der Voranreicherung durch Ionenaustausch entwickelt. Dabei wird die saure Analysenlösung (pH: 2) auf eine Säule gegeben, die mit einem stark sauren Kationenaustauscher gefüllt ist und alle Kationen werden entsprechend ihren Verteilungskoeffizienten adsorbiert. Die Trennung der Übergangsmetalle von den Hauptbestandteilen erfolgt dann durch die Bildung anionischer Cyanokomplexe und deren Elution mit einer KCN-Lösung. Alkali- und Erdalkalimetalle bleiben dabei auf dem Austauscher.

3. 2. 3. 1. Sorptionsverhalten von Übergangsmetallen am Kationenaustauscher DOWEX 50 WX 8

Zur Anreicherung der in Wasser gelösten Metallionen wurde der stark saure Kationenaustauscher DOWEX 50 WX 8 (200 - 400 mesh) verwendet. Er weist höhere Selektivität gegenüber Übergangsmetallen im Vergleich zu schwach sauren Harzen auf (174) und kann in einem grösseren pH-Bereich verwendet werden. Die Güte der Anreicherung lässt sich aus der Höhe der Verteilungskoeffizienten K_D abschätzen. Stark abhängig ist der K_D-Wert von den Bedingungen der Lösung, u. a. vom pH-Wert und der Konzentration der noch in Lösung befindlichen Kationen, denn sie sind ebenfalls am Austauschgleichgewicht beteiligt. Deswegen wurden die K_D-Werte der Übergangsmetalle Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn und Cd in Gegenwart von Na, Mg und Ca zwischen Austauscher und wässriger Phase im Multielement - Batch - Experiment mit der

Radiotracertechnik (Leitisotope: ^{54}Mn, ^{59}Fe, ^{58}Co, ^{65}Zn, ^{115m}Cd) und der flammenlosen AAS (Cr, Cu) bestimmt. Die Zusammensetzung der Testlösung ist in Tabelle VI wiedergegeben, sie entspricht etwa der von natürlichem Wasser. Abb. 3.19. zeigt die K_D - Werte in Abhängigkeit des pH-Wertes, deren maximalen Werte oberhalb 200 bei einem pH über 2 erhalten werden. Dabei ist es gleichgültig, ob der Austauscher in der H^+- oder in der K^+-Form vorliegt.

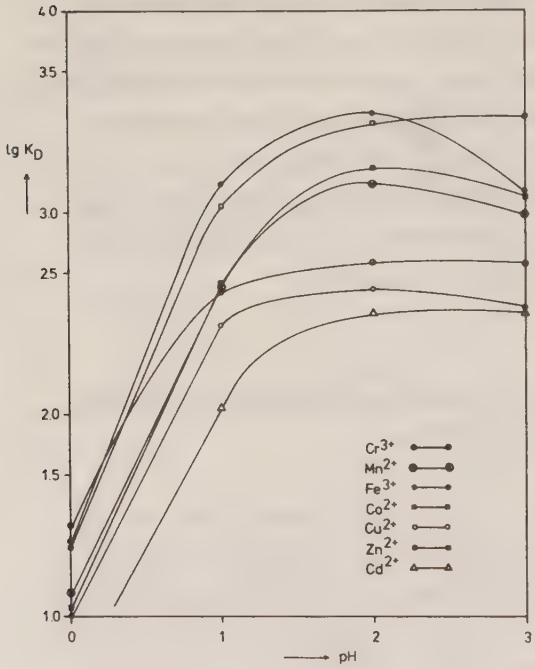

Abb. 3.19.: Verteilungskoeffizienten K_D einiger Übergangsmetalle zwischen DOWEX 50 WX 8 und salzsaurer Lösung

Optimale Bedingungen für die Elution der Übergangsmetalle als Cyanokomplexe sind dann gegeben, wenn sich zwischen den Metallen und der Elutionslösung ein Gleichgewicht einstellen kann, das den maximalen Bedingungskonstanten entspricht, d. h. der pH-Bereich muss zwischen 8 und 11 liegen (Abb. 3.2.) bei einer CN^- - Konzentration grösser als

10^{-3} M (Abb. 3.4.). Da sich das Harz mit H^+ als Gegenion wie eine starke Säure verhält, ist die Einstellung des optimalen pH-Wertes von 10 - 11 sehr schwierig und nur mit Hilfe eines NH_3/NH_4^+-Puffers möglich. Solche Lösungen sind jedoch für die anschliessende Elektrodeposition ungeeignet, da die Ionenstärke der Lösung und somit die Leitfähigkeit so vergrössert wird, dass eine zu hohe Stromdichte resultiert. Ist dagegen K^+ das Gegenion, so ist die Einstellung des pH-Wertes direkt mit der entsprechenden KCN-KOH-Elutionslösung ohne Störungen für das Abscheidungsverfahren möglich.

Der zeitliche Verlauf der Adsorption und der Desorption von Übergangsmetallen wurde im Batch-Verfahren am Beispiel von Cu in Gegenwart der anderen Spuren- und Hauptbestandteilen (Tabelle VI) mit Hilfe der flammenlosen AAS bei Verwendung von 1,0 g Harz (Trockengewicht, Gegenion: K^+) und 5 ml Testlösung (pH: 2) untersucht. Dabei stellte sich bei der Adsorption nach 20 min ein Gleichgewicht ein, das bei etwa 1% der Ausgangskonzentration lag. Bei der Desorption stellte sich das Gleichgewicht nach dem gleichen Zeitraum ein. Es konnte ebenfalls eine vollständige Abreicherung erhalten werden, wenn mit 5 ml einer 20 mM KCN-Lösung (pH: 10,6) eluiert wurde.

3.2.3.2. Experimentelle Durchführung und Diskussion der Ergebnisse

Das Verfahren der Voranreicherung von Schwermetallen kombiniert mit deren Deposition wurde mit einer Testlösung (Tabelle VI) geprüft, die neben den Übergangsmetallen Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Cd noch die Hauptbestandteile Na, Mg und Ca enthielt.

Das verwendete Harz (DOWEX 50 WX 8, 200 - 400 mesh, p.a.) wurde mit einer Lösung aus KOH und KCN (je 1 M) vorbehandelt, um es mit dem Gegenion K^+ zu beladen und um Metalle, die Cyanokomplexe bilden,

zu entfernen. Anschliessend wurde es mit bidest. H_2O alkalifrei gewaschen und bei 70°C getrocknet.

Das Beladen des Harzes mit Spurenmetallen und deren Elution wurden zunächst im Batchverfahren ausgeführt. Mit 5 ml der Testlösung, in der die Metalle als Chloride vorlagen, wurde der Austauscher (1,0g Trockengewicht, pH = 2, Schütteldauer 60 min) beladen, gewaschen, bei 70°C getrocknet und bei pH = 10,8 mit 5 ml einer 20 mM KCN-Lösung eluiert. Von dieser Lösung wurden 350 µl abgenommen und mit Propanol-2 so gemischt, dass ein Gesamtvolumen von 5 ml mit einem Propanol-2-Molenbruch von 0,72 resultierte. Die Cyanometallate wurden bei 1000 V und einer Stromdichte von 10 - 6 mA cm^{-2} abgeschieden und deren Menge mit dem Röntgenspektrometer bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengefasst. Auch wurden noch Abscheidungen bei höheren Konzentrationen der Metalle bei gleichen Bedingungen durchgeführt. Ebenso wurden die Versuche der direkten Multielementdepositionen zum Vergleich mitaufgeführt. Die angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf 3 Versuchsreihen.

Tabelle VII: Ergebnisse der Abscheidung nach vorheriger Anreicherung

Metall	Konzentration nmol / 5 ml		Ausbeute a n = 3		Ausbeute b n = 3		Direkt		
	a	b	Y	s	Y	s		Ausbeute (n = 3) Y	s
Cr(III)	200	600	-		-		K_2CrO_4	105	3
Fe(III)	1250	3750	-		-		K_4 Fe(CN)$_6$	96	17
Co(II)	200	600	77	10	86	4	$CoCl_2$	75	15
Ni(II)	200	600	97	6	101	3	$NiCl_2$	100	3
Cu(II)	200	600	96	10	108	5	$CuCl_2$	107	3
Zn(II)	500	1500	101	7	97	3	$ZnCl_2$	96	12
Cd(II)	100	300	94	21	88	9	$CdCl_2$	96	23

Die Ergebnisse zeigen, dass Spurenmetalle, die direkt in wässriger Lösung Cyanokomplexe bilden, auch eluiert und abgeschieden werden können. Ni, Cu, Zn und Cd werden quantitativ erfasst, Co dagegen wie bisher nur zwischen 70 und 80%. Cr und Fe verbleiben, ähnlich wie Mg und Ca, auf dem Austauscher und können auf diese Weise nicht bestimmt werden. Die Elution des Cr als Oxoanion gelingt weder mit H_2O_2 (10%) noch mit anodischer, elektrolytischer Oxidation, da Cr mit der Sulfonatgruppe des Austauschers sehr stabile Komplexe bildet (175). Die Standardabweichung bei 3 Versuchen liegt innerhalb eines Fehlerbereichs, der in der Spurenanalytik mit Hilfe der XES erreicht werden kann. Bei grösseren abgeschiedenen Mengen ergibt sich auf Grund des kleineren statistischen Fehlers der Peakflächen der einzelnen Proben eine geringere Standardabweichung.

Die Sorption von Spurenmetallen am Ionenaustauscher in alkalischer Lösung kann vernachlässigt werden, da sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Depositionen mit und ohne Voranreicherung und Elution vom Austauscher ergaben.

4. Durchführung von Modellanalysen

4.1. Schema des Analysenverfahrens

Durch 5 verschiedene Mechanismen werden Spurenmetalle in natürlichen Wässern gleichzeitig transportiert. Je nach Metall erfolgt dies mit unterschiedlichem Anteil in gelöster und adsorbierter Form, durch Ausfällung oder Mitfällung in festen Niederschlägen, in organischen Feststoffen und in kristallinen Sedimenten (5). So liegt z. B. Cr und Cu hauptsächlich in Sedimenten vor (75%), Mn in Niederschlägen (50%) und Fe, Ni und Co gleichverteilt zwischen Niederschlägen und Sedimenten (40%). Der gelöste und an Schwebstoffen adsorbierte Anteil liegt je nach Metall bei 0,05 - 10% der Gesamtmenge. Dieser Anteil lässt sich mit einem Verfahren bestimmen, das auf der Basis der bisherigen Ergebnisse der anodischen Elektrodeposition von Cyanometallaten entwickelt wurde und in Abb. 4.1. in einem Fliess-Schema dargestellt ist.

Metalle, die an Schwebeteilchen adsorbiert sind, können durch Membranfiltration abgetrennt und separat bestimmt werden. Das Filtrat enthält die Metalle als solvatisierte Ionen und in Form von mehr oder weniger stabilen Komplexen mit anorganischen (z. B. Pyro- oder Tripolyphosphat, Ammin, Hydroxid, Cyanid) oder organischen (z. B. Acetat, Citrat, Tartrat, Chelatbildner wie NTA oder EDTA) Liganden (176). Durch Ansäuern mit HCl (pH: 2) wird die Lösung stabilisiert, schwach komplexierte in einfach solvatisierte Ionen überführt und auf dem Kationenaustauscher auf Grund der hohen K_D - Werte quantitativ adsorbiert. Starke, negativ geladene Komplexionen als auch einfache Anionen passieren mit der Analysenlösung. Übergangsmetalle, die anionische Cyanokomplexe bilden, werden mit KCN / KOH - Lösung vom Harz eluiert und mit Hilfe der anodischen Elektrodeposition auf einem Al-Target niedergeschlagen. Anschliessend wird deren Menge mit dem Röntgenspektrometer bestimmt. Die Effektivität der vorgeschlagenen

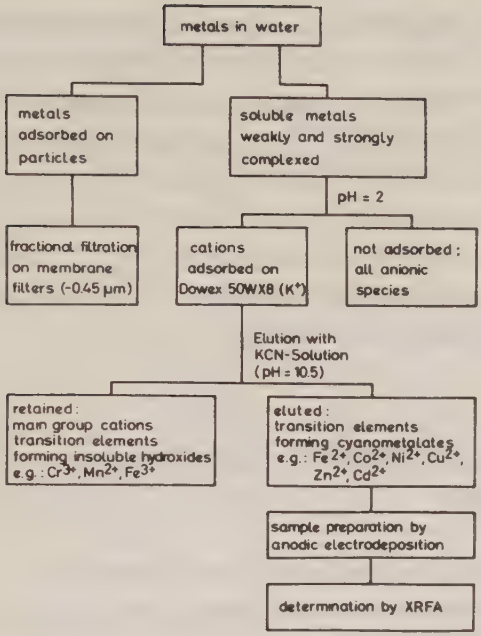

Abb. 4.1.: Fliess-Schema der Analysentechnik für Übergangsmetalle in natürlichen Wasserproben

Technik wurde mit einer wässrigen Lösung von Metallsalzen geprüft, die in ihrer Zusammensetzung etwa Rhein- und Mainwasser simulierte (177). Sie enthielt neben den Hauptbestandteilen Na, K, Mg und Ca noch 8 Spurenmetalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Cd (Tabelle VIII).

4.2. Experimentelle Durchführung

Die Trennung der Übergangsmetalle von den Hauptbestandteilen wurde erreicht, indem 250 ml der synthetischen Lösung bei einem pH - Wert von 2 über eine Ionenaustauschersäule (Serva Multichromsäule, Länge: 150 mm, Durchmesser: 6 mm), gefüllt mit 1,0 g DOWEX 50 WX 8

(Trockengewicht, Gegenion: K^+, 2,5 mval), mit einer Tropfgeschwindigkeit von 1,5 ml min^{-1} gegeben wurde. Nach dem Waschen wurde das Harz in ein kleines Glasgefäss übergeführt, bei 70°C getrocknet und anschliessend zur Erhöhung der Effektivität im Batch-Verfahren 30 min lang mit 2 ml einer 20 mM KCN-Lösung (pH: 11) geschüttelt. Ein aliquoter Teil von 350 µl wurde mit Propanol-2 so gemischt, dass ein Gesamtvolumen von 5 ml resultierte ($X_{Propanol-2}$: 0,72). Aus dieser Lösung wurden die Metallate bei 1000 V abgeschieden und mit dem Röntgenspektrometer bestimmt.

4.3. Ergebnisse und Diskussion der Analysen von synthetischen Wasserproben

Die Ergebnisse der Analysen synthetischer Wasserproben sind in Tabelle VIII zusammengefasst. Sie zeigen, dass von den 8 Spuren-

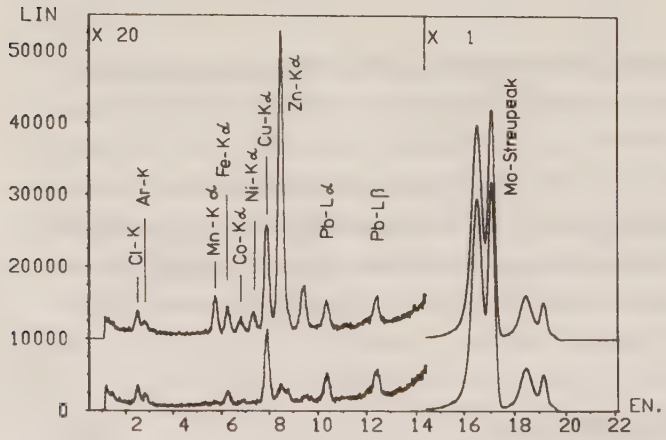

Abb. 4.2.: Röntgenspektrum einer Bestimmung
(Messzeit: 1000 sec, Mo-Target: 40 kV, 30 mA)

Tabelle VIII: Analytische Ergebnisse der synthetischen Lösungen

		Konzentrationen in Rhein und Main	Konzentrationen der Testlösungen	Analyse mit der vorgestellten Methode	Blindprobe
		ppm	ppm	ppm	ppm
Haupt-bestandteile	Na^+	79.2	80.0	-	
	K^+	1.2	1.0	-	
	Mg^{2+}	7.1	10.0	-	
	Ca^{2+}	76.2	80.0	-	
		ppb	ppb	ppb	ppb
Spuren-bestandteile	Cr^{3+}	0.5 - 37.4	20.0	-	n.s.
	Mn^{2+}	5 - 195	100.0	25 ± 15	n.s.
	Fe^{3+}	55 - 1400	300.0	-	n.s.
	Co^{2+}	2 - 17.8	10.0	9.1 ± 1.3	n.s.
	Ni^{2+}	1.7 - 25	10.0	9.6 ± 1.2	n.s.
	Cu^{2+}	4.1 - 54.5	25.0	24.9 ± 2.5	n.s.
	Zn^{2+}	8.6 - 303	150.0	134 ± 10	4.3 ± 0.7
	Cd^{2+}	0.6 - 8.3	10.0	7.9 ± 1.5	n.s.

metallen, 6 (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) vom Kationenaustauscher mit KCN eluiert und aus Wasser-Propanol-2-Mischungen auf Al-Targets abgeschieden werden können. Abb. 4. 2. gibt ein Röntgenspektrum einer Bestimmung von Mn, Co, Ni, Cu und Zn mit Mo-Sekundärtarget als Anregungsquelle wieder.

Sowohl die Hauptbestandteile als auch Cr(III) und Fe(III) verbleiben auf dem Austauscher, da Cr mit dem Austauscher sehr stabile Sulfonatokomplexe (175) und Fe(III)-Cyanokomplex sich in wässriger Lösung nicht direkt bildet (150). Durch das Redox- und Hydrolyse-Verhalten von Mn^{2+} kann es nur teilweise eluiert und abgeschieden werden, wodurch die grosse Streuung bei insgesamt 5 Messungen herrührt. Innerhalb der Fehlergrenze stimmen die Ergebnisse für die Metalle Co, Ni, Cu, Zn und Cd mit den Ausgangskonzentrationen überein, wobei der für Co gefundene Wert mit dem aus den vorherigen Abscheidungen erhaltenen Faktor (1/0,7) korrigiert wurde.

Die Bestimmungsgrenzen für Spurenmetalle hängen bei Verbundverfahren sowohl von den Eigenschaften des Röntgenspektrometers als auch von der Anreicherungstechnik ab. Die des Spektrometers sind konstant und liegen bei einem Variationskoeffizienten von 25% bei 1,5 - 2 nmol cm^{-2} je nach Element (Abb. 3.12.). Werden die Bestimmungsgrenzen auf die Analysenlösung bezogen (1 µg l^{-1} $\hat{=}$ 1 ppb), so sind sie vom Probenvolumen abhängig und können deshalb durch das Vergrössern des Volumens erniedrigt werden. Die Volumina, die über die Austauschersäule gegeben wurden, lagen bei 250 ml. Bei den angegebenen Bedingungen können jedoch bis zu 2 l aufgegeben werden, sodass Bestimmungsgrenzen für Übergangsmetalle kleiner als 1 ppb erreicht werden können.

Die verwendeten Reagenzien enthalten selbst im Reinheitsgrad p. a. oder suprapur noch bestimmbare Konzentrationen an relevanten Metallen. Es mussten deshalb Blindwerte bestimmt werden (Tabelle VIII, Spalte 6), wobei alle Metalle ausser Zn unterhalb der Bestimmungsgrenze des hier angewandten Verfahrens lagen.

Störungen bei Anreicherung und Elution der Metalle untereinander konnten nicht beobachtet werden. Entscheidend ist jedoch eine genügend grosse Kapazität des Kationenaustauschers, damit eine quantitative Sorption der Spurenmetalle in Gegenwart der Hauptbestandteile gewährleistet ist. Aus den Versuchen ergab sich ein Richtwert von (Kapazität Harz in mval) / (Gesamtmenge Metall in mval) = 3.

Auf Grund der Anreicherungsbedingungen (pH: 2) können auch Störungen durch anorganische Anionen wie Phosphate oder organische Anionen wie Acetate oder Tartrate ausgeschlossen werden bei Konzentrationen, wie sie in natürlichen Proben vorhanden sind. Probleme können sich jedoch durch freie Chelatbildner wie z. B. EDTA ergeben, denn sie sind in der Lage, ebenfalls angereicherte Metalle vom Austauscher zu eluieren. Da die Bedingungskonstanten $K_{(MY)'M'Y'}$, deren Maxima je nach Metall

zwischen pH 6 und 10 liegen (153), bei pH 2 um mehrere Grössenordnungen erniedrigt sind (z. B. bei Zn um 10), wird der störende Einfluss stark verringert.

Anionen wie z. B. SO_4^{2-}, die die Elektrodeposition der Cyanometallate stören, sind durch den Anreicherungsschritt nicht in der Elutionslösung vorhanden, ähnliches gilt auch für Cl^--Ionen. Da diese jedoch die Bildung von γ-Al_2O_3 fördern und somit auch die Abscheidung der Cyanometallate, wurden der Elutionslösung Cl^--Ionen zugefügt. Als optimal erwiesen sich 35 mM KCl. Dadurch konnten die Ausbeuten zwar nicht wesentlich erhöht werden, die Standardabweichung der Reproduzierbarkeit jedoch um die Hälfte auf die in Tabelle VIII angegebenen Werte verkleinert werden.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine neue Technik für die Röntgenfluoreszenz-Analyse (XRFA) vorgestellt. Sie beruht auf der hohen Stabilität anionischer Cyano- und Oxokomplexe von Übergangsmetallen. Diese können in molekularer Form unter Anwendung hoher elektrischer Feldstärken (1000 V) an Al-Anoden abgeschieden werden. Voraussetzung dafür ist ein Medium, das bei niedriger Dielektrizitätskonstante noch ausreichendes Solvatationsvermögen bietet. Diese Bedingungen sind in Wasser-Propanol-2-Mischungen gegeben. Ausserdem begünstigt die mit steigendem Alkohol-Molenbruch zunehmende Komplexstabilität die Abscheidung. Unter Optimierung der Abscheidungsbedingungen, nämlich der Zusammensetzung des gemischten Mediums, dem $C_{CN^-}/C_{M^{m+}}$ - Verhältnis, der angewandten Badspannung und der Abscheidungszeit, werden hohe Depositionsausbeuten für V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pt, Au und Hg erhalten. Es konnte nachgewiesen werden, dass die entstehenden Schichten im Bereich der Flächenbedekkung von 2 - 1000 nmol cm^{-2} so dünn und homogen sind, dass Absorptionseffekte der Röntgenquanten vernachlässigt werden können.

Diese Technik wurde in ein Analysenverfahren für Übergangsmetalle in natürlichen Wässern integriert. Es beruht auf der Trennung von Haupt- und Nebenbestandteilen durch Ionenaustausch und der nachfolgenden anodischen Elektrodeposition. Von den in Wasser gelösten Metallionen werden alle Kationen im Säulenversuch auf einen stark sauren Kationenaustauscher bei optimalem pH-Wert adsorbiert. Zur Erhöhung der Effektivität wird anschliessend im Batch-Verfahren mit einer KCN-Lösung eluiert, sodass Metalle, die stabile Cyanokomplexe bilden, als Anionen in Lösung gehen. Die dreiwertigen Übergangsmetalle wie Cr und Fe und teilweise auch das zweiwertige Mn sowie die Metalle Mg und Ca bleiben auf dem Austauscher. Die Cyanometallate enthaltende Elutionslösung ist direkt für das Elektrodepositionsverfahren

geeignet, wobei die zweiwertigen Metalle Co, Ni, Cu, Zn und Cd mit hoher Ausbeute gleichzeitig abgeschieden werden können.

Die Effektivität der vorgeschlagenen Technik wurde mit einer Lösung getestet, deren Zusammensetzung Rhein- und Mainwasser simulierte. Die erhaltenen Ergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenze überein, wobei die Bestimmungsgrenze des Verfahrens bei 250 ml Ausgangsvolumen je nach Metall bei 2 - 1 ppb lag.

6. Anhang - Experimentelle Durchführung der Messungen mit dem Röntgenemissions - Spektrometer

6.1. Schematischer Aufbau des Röntgenspektrometers

Da ein Gesamtsystem für energie-dispersive Röntgenspektrometrie zu Beginn dieser Arbeit (1975) noch nicht käuflich erwerbbar war, wurde das System so aufgebaut, dass Bestimmungen von Elementen sowohl mit Radionuklidanregung als auch mit Röntgenröhre in Verbindung mit Sekundärtargets möglich waren. Der schematische Gesamtaufbau des Systems ist in Abb. 6.1. wiedergegeben.

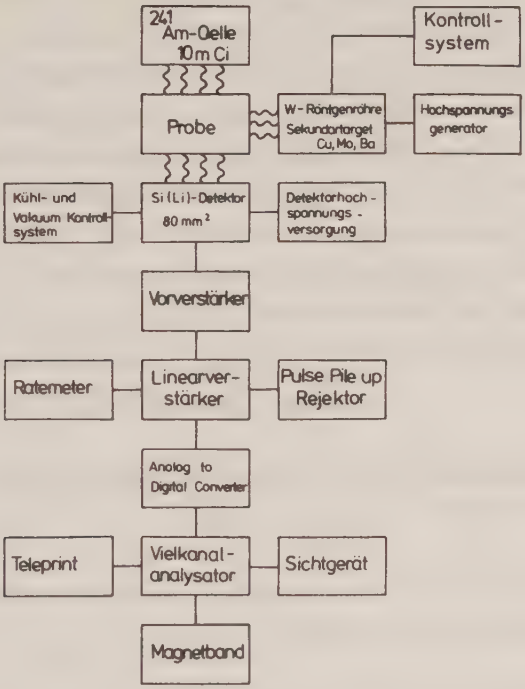

Abb. 6.1.: Schematischer Aufbau des verwendeten energie-dispersiven Röntgenspektrometers

Zur Anregung wurde das Radioisotop ^{241}Am (Amersham Buchler, Braunschweig) in Form einer ringförmigen keramischen Quelle der Stärke 10 mCi (Austrittsfenster: 4 mm) verwendet.

Der stabilisierte Röntgengenerator "Iso-Debeyeflex 1000" (Röntgen-Seifert, Ahrensburg; Stabilität des Ausgangsstromes bzw. Ausgangsspannung: ± 0,3% bzw. 1% bei 10% Schwankungen der Netzspannung, Leistung: max. 3 kW) wurde in Verbindung mit einer Wasser-gekühlten Hochspannungsröntgenröhre (2 kW) mit Wolframantikathode (AEG-Telefunken, A 60-102) betrieben.

Der Si(Li)-Halbleiterdetektor (KEVEX, Burlingame (USA), 3000-AA-80) hatte eine aktive Fläche von 80 mm^2 und war in einen Kryostaten mit einem 12,5 µm Be-Fenster eingebaut. Das elektronische System bestand aus einem gekühlten FET-Vorverstärker, einer Detektorhochspannungsversorgung und einem Linearverstärker mit Baseline-Restorer. Zur Vermeidung von pile-up-Effekten auf Grund der langen Öffnungszeit von 6 µsec des Linearverstärkers und zur Korrektur der Totzeit bei hohen Zählraten wurde ein pulse pile up rejector verwendet. Ein Nuclear-Data 100 MHz ADC und ein 4096-Vielkanalanalysator ND-2400 wurden in Verbindung mit verschiedenen Ausgabeeinheiten eingesetzt.

6.2. Bestimmungsgleichung für die quantitative Analyse mittels Röntgenspektrometrie

Die Intensität der emittierten Röntgenquanten des zu bestimmenden Elementes i ist gegeben durch Gleichung 6.1. (178):

$$I_i = I_0 \; G\tau(1-1/J_{K,L})\omega_{K,L} f T \varepsilon \; m_i \; \frac{\left[1-\exp-(\mu_1 \csc\Phi_1 + \mu_2 \csc\Phi_2)m\right]}{(\mu_1 \csc\Phi_1 + \mu_2 \csc\Phi_2)m} \qquad (6.1.)$$

Die Parameter dieser Gleichung haben folgende Definitionen:

I_i	gemessene Nettopeak-Intensität der zu bestimmenden Röntgenlinie des Elementes i
I_o	Intensität der Anregungsstrahlung (cps)
G	Geometriefaktor
τ	photoelektrischer Massenabsorptionskoeffizient ($cm^2\ g^{-1}$)
$J_{K,L}$	Absorptionssprungverhältnis der K- bzw. L-Kante
$\omega_{K,L}$	Fluoreszenz-Ausbeute
f	Anteil der Strahlung, die als Kα - oder Lα -Linie emittiert wird, an der gesamten emittierten K- bzw. L-Strahlung
T	Absorption der emittierten Röntgenstrahlung in Luft
ε	Detektoransprechwahrscheinlichkeit
μ_1, μ_2	Massenabsorptionskoeffizient
Φ_1, Φ_2	Winkel zwischen einfallender und emittierter Strahlung bezogen auf die Probenoberfläche
m_i	Masse des zu bestimmenden Elementes i
m	Flächengewicht der gesamten Probe ($g\ cm^{-2}$)

Werden die Ausdrücke wie folgt zusammengefasst:

$$K_i = \tau (1-1/J_K)\, \omega_K \cdot f \qquad (6.2.)$$

$$A = \exp -(\mu_1 \csc \Phi_1 + \mu_2 \csc \Phi_2) m \qquad (6.3.)$$

So gilt:

$$I_i = I_o \cdot G \cdot K_i\, T \cdot \varepsilon\, m_i\, \frac{(1-A)}{(-\ln A)} \qquad (6.4.)$$

Weiterhin ist:

$$S_i = I_o \cdot G \cdot K_i\, T \cdot \varepsilon \qquad (6.5.)$$

sodass Gleichung 6.1. vereinfacht geschrieben werden kann:

$$I_i = S_i\, m_i\, \frac{(1-A)}{(-\ln A)} \qquad (6.6.)$$

Dabei ist K_i (Gl. 6.2.) die theoretische Empfindlichkeit des Elementes i, die aus Literaturdaten berechnet werden kann, während S_i die experimentell zugängliche Empfindlichkeit ist. Um K_i und S_i vergleichen zu können, müssen neben K_i auch T und ε bekannt sein, die beide von der Energie der Röntgenstrahlung abhängig sind. Das Produkt $I_o G$ ist ein konstanter Geräteparameter, der sich eliminieren lässt, indem S_i auf eine Referenzempfindlichkeit (z. B. Cu) bezogen wird.

Zur Berechnung von K_i (Gl. 6.2.) wurde der photoelektrische Massenabsorptionskoeffizient τ der Anregungsenergie E mit den Koeffizienten C_K aus der τ-Anpassung von McMaster et al. (179) für jedes Element i nach der Gleichung:

$$\tau = \exp \sum_{k=0}^{3} C_k (\ln E)^k \qquad (6.7.)$$

entsprechend der Energieverteilung des Anregungsspektrums bestimmt. Das Sprung-Verhältnis $J_{K,L}$ der K- bzw. L-Absorptionskante wurde ebenfalls von McMaster et al. (179), die Fluoreszenzausbeute $\omega_{K,L}$ von Bambynek et al. (180) übernommen. Die Übergangswahrscheinlichkeit f konnte aus dem Intensitätsverhältnis $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ berechnet werden, das bei Hansen et al. (181) gegeben ist.

Die Detektoransprechwahrscheinlichkeit ε des Si(Li)-Detektors in Abhängigkeit der Energie wurde mit Hilfe einer geeichten ^{241}Am-Quelle (1 µCi) bestimmt (Tabelle XXI). Da durch den α-Zerfall von ^{241}Am in ^{237}Np neben der Emission der 60 keV-γ-Linie auch die Np-L-Röntgenlinien ausgesandt werden, konnte aus dem konstanten relativen Verhältnis der Intensitäten die Photopeak-Zählausbeute ε berechnet werden (182, 183).

Die Absorption T der charakteristischen Röntgenlinien in Luft zwischen Probe und Detektorfenster wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$T = \exp - \left(\frac{l}{\rho} \sum^{O_2, N_2, Ar} (\mu \cdot H)\right) \qquad (6.8.)$$

wobei l der Abstand Probe Detektor, ρ die Dichte der Luft (1,2 mg cm^{-3}; 20°C), μ der jeweilige totale Massenabsorptionskoeffizient von O_2, N_2, Ar bei der Kα-Energie des Elementes i und H die Häufigkeit (21% O_2, 78% N_2, 1% Ar) ist.

Die Nachweisgrenze N_G für ein Element i ist nach Campbell (107) die Menge eines Elementes, die einen Peak ergibt, der gleich der dreifachen Standardabweichung des Untergrundes bei gleicher Energie bei einem zehnminütigen Zählexperiment ergibt:

$$N_G = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{B_i}{t}} \quad \mu g \ cm^{-2} \qquad (6.9.)$$

6. 3. Optimierung des entwickelten Spektrometers zur Bestimmung von Schwermetallspuren

Als Anregungsquelle werden in XES-Systemen hauptsächlich radioaktive Quellen und Röntgenröhren eingesetzt. Zur optimalen Bestimmung von Elementen ($Z < 60$) ist ein Bereich der Anregungsenergie von 10 - 60 keV zu überdecken, sodass mehrere Quellen (z. B. ^{55}Fe (6 keV), ^{109}Cd (22 keV), ^{241}Am (60 keV)) notwendig werden. Auf Grund der teilweisen kurzen Halbwertszeit ($t_{1/2} \approx 1$ a) ist ein öfterer Austausch notwendig. Da durch günstige geometrische Anordnung von Quelle, Probe und Detektor geringe Quellstärken von 10^8 - 10^9 Photonen sec^{-1} für quantitative Bestimmungen ausreichend sind und innerhalb der Messzeit eine konstante Quellstärke vorhanden ist, die unabhängig von externen Grössen wie Spannung, Druck, Kühlwasser ist, ist ein geringer apparativer Aufwand und somit eine grosse Beweglichkeit der Messanordnung gegeben. So besteht für radioaktive Quellen vor allem eine Anwendungsmöglichkeit im Feldversuch.

Die Intensität am Ausgang einer Röntgenröhre liegt bei etwa 10^{10} - 10^{12} Photonen sec^{-1}, wodurch eine genügende Intensität der Strahlung des Sekundärtargets als auch der Analysenprobe erreicht wird. Durch die Möglichkeit der Variation von Energie durch Änderung des Sekundärtargets und der Intensität der Anregungsstrahlung durch Änderung von Röhrenstrom bzw. -spannung ergeben sich grössere Vorteile der Anordnung mit einer Röhre gegenüber der mit radioaktiven Quellen.

6.3.1. Radionuklidanregung

Das Radionuklid ^{241}Am ist ein α-Strahler mit einer Halbwertszeit von 433 a. Die emittierte γ-Strahlung besteht zu 86% aus der 60 keV γ-Linie. Aus dem Röntgenspektrum der Abb. 6.2. ergibt sich ein nutzbarer Bereich von 5 - 45 keV, der die Analyse der Elemente Cr bis Dy über die K-Röntgenlinien ermöglicht. Bei niedrigeren Energien

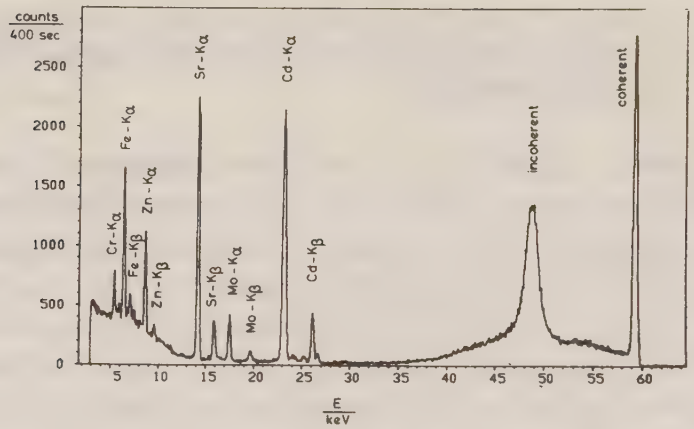

Abb. 6.2.: Röntgenspektrum von 113 μg cm^{-2} Fe, 81 μg cm^{-2} Zn, 114 μg cm^{-2} Sr und 80 μg cm^{-2} Cd, auf Servacel-SA 2-Kationenaustauscherpapier angereichert. Die Cr- und Mo-Linien sind von der Stahlkapsel der ^{241}Am-Anregungsquelle

wird die Empfindlichkeit S_i für die Metalle mit $Z < 24$ sehr klein und der Untergrund nimmt durch die Compton-Streuung im Detektor stark zu, während die kohärent und inkohärent gestreuten 60 keV-Photonen den Energiebereich bis 45 keV begrenzen. Der Energiebereich selbst ist sehr viel breiter als der für andere Radionuklide z. B. ^{55}Fe oder ^{109}Cd, die sich beide durch Elektroneneinfang stabilisieren und durch die K-Strahlung ihrer Tochternuklide charakterisiert sind. Durch die

höhere Energie der Anregungsstrahlung und des somit kleineren photoelektrischen Massenabsorptionskoeffizienten ist die theoretisch berechenbare Empfindlichkeit K_i (Gl. 6.2.) für vergleichbare Elemente bei der ^{241}Am-Quelle deutlich niedriger (Abb. 6.3.)

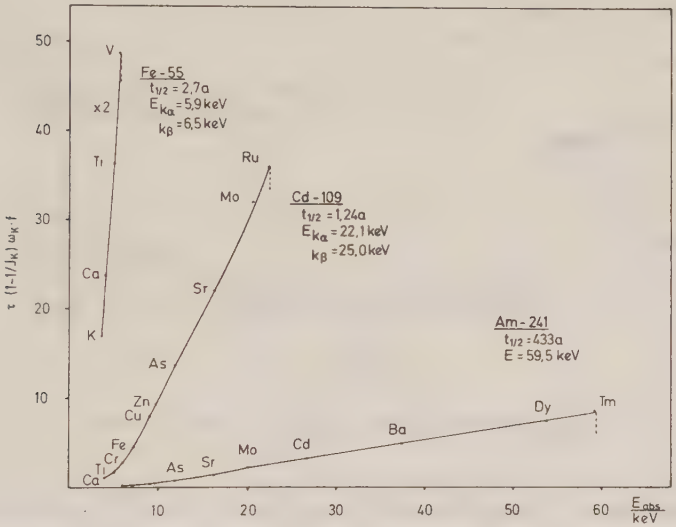

Abb. 6.3.: Theoretisch berechnete Empfindlichkeit K_i in Abhängigkeit der Energie der K-Absorptionskante für Radioisotopenquellen ^{55}Fe, ^{109}Cd und ^{241}Am

Das Anregungsspektrum der 10 mCi ^{241}Am-Quelle (Abb. 6.4.), das im Abstand Quelle Detektor von 15 cm aufgenommen wurde, zeigt deutlich, dass die Anregung nicht nur von der 60 keV γ-Strahlung, sondern auch von den niederenergetischen γ- und Np-L-Röntgenlinien herrührt. In Abb. 6.4. ist auch die relative Verteilung der einzelnen Energiebereiche im Verhältnis zum Gesamtspektrum eingetragen, wobei jeder Bereich mit der Detektoransprechwahrscheinlichkeit korrigiert wurde. Der Anteil des niederenergetischen Bereichs (z.B.: Np-L-Linien) scheint sehr klein zu sein, jedoch ist der Anteil an der Anregung der einzelnen Elemente sehr viel grösser aufgrund der starken

Abhängigkeit des photoelektrischen Massenabsorptionskoeffizienten von der Anregungsenergie (179).

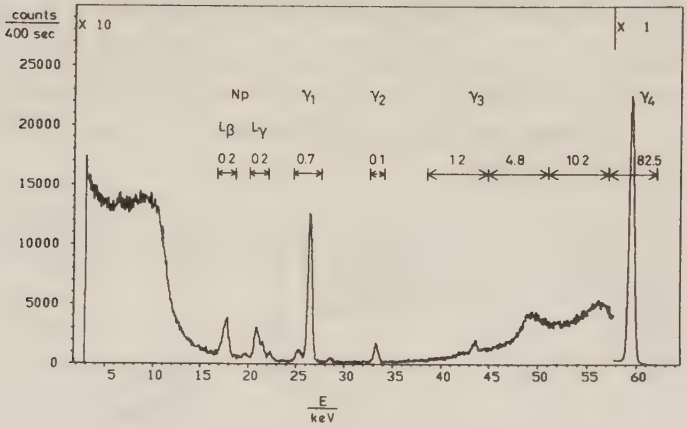

Abb. 6.4.: Anregungsspektrum der 10 mCi ^{241}Am-Quelle

Die experimentelle Empfindlichkeit S_i (Gl. 6.6) des Systems wurde mit Metallen bestimmt, die auf Kationenaustauscherpapier Servacel-SA 2 (192) angereichert waren. Die Gehalte der Papiere waren 100, 200 und 300 µg cm^{-2}. Die erhaltenen Empfindlichkeiten und die aus theoretischen Daten berechneten Empfindlichkeiten sind in Abb. 6.5. aufgetragen. Bei den experimentellen Empfindlichkeiten waren bis zu Z = 30 (Zn) Absorptionskorrekturen notwendig (42). Das Glied (1-A)/(-lnA) der Bestimmungsgleichung 6.4. wurde nach der Methode von Giauque et al. (56) ermittelt. Bei den Berechnungen konnte der particle size Effekt (31) vernachlässigt werden, da die Grösse der Harz-Partikel zwischen 10 - 40 µm lag (108), und nach Allen und Rose (193) particle-size-Korrekturen erst ab einer Grösse von 56 µm durchgeführt werden sollten.

Die Empfindlichkeiten S_i (Gl. 6.6.) der Metalle wurden auf die der Cu-α -Linie bezogen. Die gleichförmige Zunahme der Empfindlichkeit

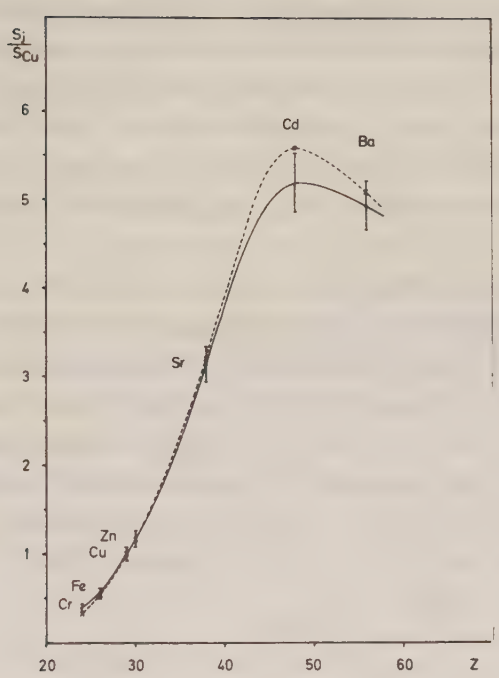

Abb. 6. 5. :
Vergleich der relativen Empfindlichkeiten

als Funktion der Ordnungszahl Z ist in Übereinstimmung mit anderen Autoren (39, 56). Ab Cd nimmt die Empfindlichkeit der Elemente stark ab, was auf die Abnahme der Ansprechwahrscheinlichkeit des Si(Li)-Detektors im höheren Energiebereich zurückzuführen ist. Die durchgezogene Kurve gibt die experimentellen Werte wieder, wobei für jeden Punkt als Fehlerbalken die Standardabweichung eingetragen ist, die auf den gesamten analytischen Fehler bezogen ist. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven ist recht gut, sie wird jedoch bei höherem Z geringer. Der Grund liegt in der unsicheren Bestimmung der Intensitätsverteilung des Anregungsspektrums. Das Spektrum, das in einem Abstand von 15 cm von Quelle und Detektor aufgenommen wurde, ist mit der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors korrigiert worden, die aus einem Abstand von 2 cm erhalten wurde wegen der geringen Aktivität der Standardquelle (1 μCi ^{241}Am). Dies führt durch Absorption

in Luft zu geringeren Werten am niederenergetischen Ende des Anregungsspektrums. Die theoretisch erhaltenen Empfindlichkeiten der leichteren Elemente sind deshalb kleiner als die der schwereren Elemente. Die resultierenden relativen Intensitäten werden somit für die schwereren Elemente mit einem grösseren Fehler behaftet, während sich dieser Fehler bei den Elementen nahe Cu eliminiert.

Für die Beschreibung eines Systems ist neben der Abhängigkeit der Empfindlichkeit S_i von der Ordnungszahl Z auch die Nachweisgrenze N_G (Gl. 6.9.) für jedes Element notwendig. Die experimentell erhaltenen Grenzen für die über die K α-Linie zu bestimmenden Elemente sind in Abb. 6.6. aufgeführt. Der Bereich liegt zwischen 16 $\mu g\ cm^{-2}$ bei Cr und 0,5 $\mu g\ cm^{-2}$ für Cd bzw. für Ba. Zusätzlich sind die aus den theoretisch berechenbaren Empfindlichkeiten erhaltenen Grenzen für die über die L α-Linie bestimmbaren Metalle Hg und Pb ($\sim 8\ \mu g\ cm^{-2}$) eingezeichnet.

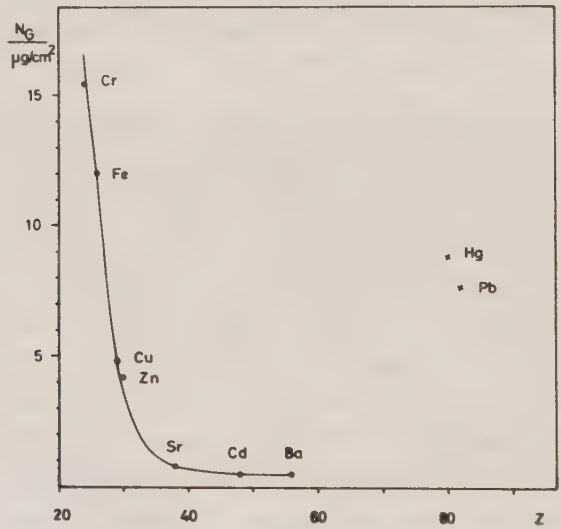

Abb. 6.6.: Nachweisgrenze N_G in Abhängigkeit der Ordnungszahl Z für das System Servacel-SA 2 Ionenaustauscherpapier und der 10 mCi ^{241}Am-Quelle

6.3.2. Anregung durch Röntgenröhren und Sekundärtargets

6.3.2.1. Wahl des Sekundärtargets

Die Wahl des Sekundärtargets und somit die Energie der anregenden Strahlung ist vom Bereich der Elemente abhängig, der untersucht werden soll. Das Maximum an Empfindlichkeit wird dann erreicht, wenn die Energie der anregenden Strahlung etwas grösser als die der K- bzw. L-Absorptionskante der zu untersuchenden Elemente ist. Da das Verhältnis von charakteristischer zu gestreuter Strahlung meist sehr klein ist, sollte die Energie der anregenden Strahlung um etwa 3 keV höher sein als die der Absorptionskanten, damit durch die inkohärent gestreute Strahlung kein bedeutender überlagernder Untergrund erzeugt wird.

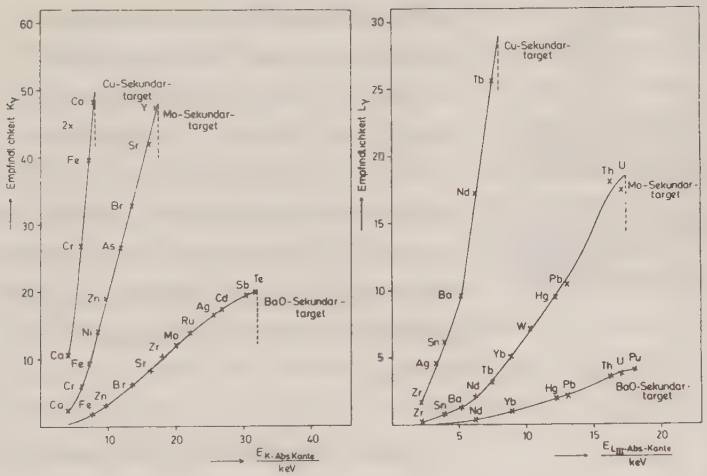

Abb. 6.7.: Theoretisch berechnete Empfindlichkeiten K_i und L_i für die über die Kα- bzw. Lα-Linie nachzuweisenden Elemente in Abhängigkeit der Energie der K- bzw. L_{III}-Absorptionskante für die verwendeten Sekundärtargets Cu, Mo und BaO

Für die Bestimmungen der Übergangsmetalle Sc bis Co, Cr bis Zn und Ag bzw. Cd wurden die Sekundärtargets Cu, Mo und Ba (BaO) verwendet. Die theoretischen Empfindlichkeiten K_i und L_i (Gl. 6.4.) sind in Abb. 6.7. für die über die Kα- bzw. Lα-Linie bestimmbaren Elemente gegeben. Für die L-Elemente erwiesen sich nur das Cu- bzw. das Mo-Target als sinnvoll, denn das BaO-Target deckte zwar den selben Bereich wie Mo ab, jedoch mit einer um Faktor 5 geringeren Empfindlichkeit. Da das Auflösungsvermögen des Detektors im Bereich von 5 - 10 keV bei etwa 180 - 220 eV liegt, konnte das Cu-Target auch nur bedingt eingesetzt werden, sodass nur das Mo-Sekundärtarget für die Bestimmung relevanter L-Metalle wie Hg oder Pb verwendet wurde.

6.3.2.2. Optimierung der Geometrie der Bestrahlungskammer

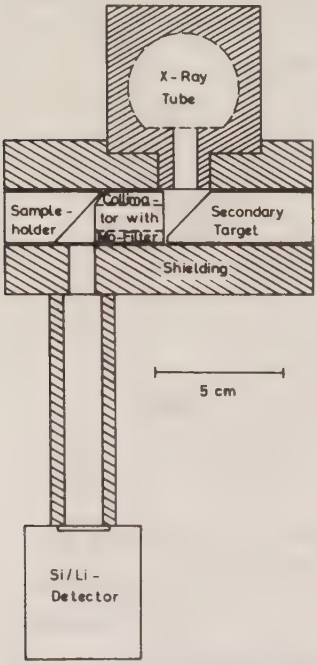

Abb. 6.8.: Geometrie der Bestrahlungskammer

Die Bestrahlungskammer, bestehend aus Röntgenröhre, Sekundärtarget, Kollimator, Probenhalter und Si(Li)-Detektor ist in Abb. 6.8. wiedergegeben. Die Röntgenröhre ist mit Pb ummantelt und besitzt ein Austrittsfenster, das gleichzeitig als Kollimator dient. Durch das Pb (Dicke: 1 cm) kann seitwärts keine Strahlung austreten.

Die Bestrahlungskammer aus einer Al-Legierung (Nebenbestandteile: Mg, Cu, Pb, Bi) ist fest mit der Röhre verbunden. In die Nut der Kammer werden Sekundärtargethalter und Kollimator eingelegt. Das Cu-Target wie auch der -Kollimator sind aus Metall (99%).

Das Mo-Target besteht aus einer Metallfolie (99,9%), die auf einem Al-Halter aufgeklebt ist. Mit der gleichen Folie ist auch der Kollimator ausgekleidet. Bei diesem Sekundärtarget ist zusätzlich ein Schwächungsfilter aus Mo (Dicke: 0,1 mm) zwischen Target und Kollimator eingebracht, der die Anfangsintensität schwächt und die Monochromasie der Anregungsstrahlung erhöht.

Als Ba-Target wird eine gepresste BaO-Tablette (Dicke: 2 mm) verwendet, die auf eine Mo-Folie aufgeklebt ist. Der Kollimator ist derselbe wie beim Mo-Target. Zwar enthält das Anregungsspektrum neben den Ba-Linien auch Mo-Linien, der Energiebereich jedoch für die Bestimmung der Metalle Ag und Cd liegt genau zwischen den Ba- und den Mo-Streupeaks, sodass kein überlagernder Untergrund vorhanden ist.

Die Bestrahlungskammer ist so gebaut, dass der Winkel zwischen einfallenden und fluoreszierten Photonen etwa 90° beträgt. Nach dem Compton-Prozess ist der Energieverlust der gestreuten Anregungsstrahlung bei einer Energie von z. B. 20 keV bei einem Winkel von 90° (19,2 keV) im Vergleich zur totalen Rückstreuung bei 180° (18,5 keV) nur 4% bzw. 8% der Anregungsenergie. Eine Intensitätserniedrigung der gestreuten Photonen um den Faktor 2 im Vergleich zu einer isotropen Verteilung der inkohärent gestreuten Photonen wird jedoch bei 90° erreicht (68). Da in einem Röntgenspektrum die Untergrundverteilung proportional der kohärent und inkohärent getreuten Anregungsstrahlung ist (56), wird bei einem Winkel nahe 90° ein günstigeres Peak-Untergrund-Verhältnis erreicht.

6. 3. 2. 3. Bestimmung der Intensitäts-Verteilung der Anregungsstrahlung

Für die Reproduzierbarkeit von Analysenergebnissen ist auch die Flussverteilung der Anregungsstrahlung und somit der optimale Probendurchmesser als auch die Messpossition wichtig. Unter Voraussetzung von Proben mit gleichmässiger Verteilung, ist deren optimaler Durchmesser von der aktiven Detektorfläche und von der Geometrie - Probe - Detektor abhängig. Deshalb ist es notwendig, die spezifische Röntgenausbeute als Funktion dieser Parameter zu bestimmen. Dies wurde mit einem Cu-Plättchen von 1 mm^2 Fläche durchgeführt. Als optimal wurde für eine Probenfläche von 0,5 cm^2 bei homogener Flussverteilung ein Abstand von 12,5 cm ermittelt (Abb. 6.8.). Die auf dem Cu-Plättchen induzierte Cu-Kα -Intensität war etwa kreissförmig innerhalb einer Standardabweichung (Abb. 6.9.). Dies bestätigte die homogene Flussverteilung innerhalb dieses Bereiches. Durch die Geometrie von Probe - Detektor (Winkel: 45°) fielen ausserhalb des 100%-Bereiches die Intensität ungleich ab.

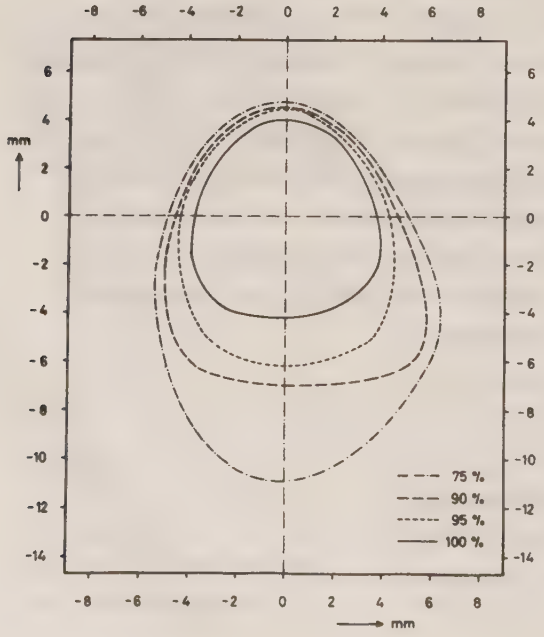

Abb. 6.9.: Flussverteilung der Anregungsstrahlung auf der Oberfläche der Probe

6.3.2.4. Bestimmung des optimalen Peak - Untergrund - Verhältnisses in Abhängigkeit von Röhrenspannung und Röhrenstrom

Das Peak-Untergrund-Verhältnis des Detektors wird in erster Linie neben dem Probenmaterial auch durch das Anregungsspektrum der Röhre bestimmt. Letzteres ist vom Material der Antikathode und den Betriebsbedingungen abhängig. Werden Proben verwendet, die ihrerseits ein günstiges Peak-Untergrund-Verhältnis garantieren, so können durch Variation der Röhrenspannung bei verschiedenen Emissionsströmen die optimalen Bedingungen ermittelt werden. Als Probe dienten die Metalle Fe, Zn und Sr, die auf einem Kationenaustauscherpapier Servacel-SA 2 angereichert waren. Die Energien der Kα-Strahlung dieser Metalle (Fe-Kα: 6,4 keV, Zn-Kα: 8,6 keV, Sr-Kα: 14,1 keV) überstreichen den relevanten Energiebereich. Abb. 6.10. zeigt 3 Röntgenspektren, erhalten bei Anregung mit Mo-Sekundärtarget bei den Betriebswerten 25kV, 25mA; 40kV, 25mA; 50kV, 25mA.

Aus den gemessenen Peakflächen der Kα-Linien und des Untergrundes von Fe, Zn und Sr wurde das Peak-Untergrund-Verhältnis bestimmt. In Abb. 6.11. ist dieses für Zn dargestellt, wobei für Zn als auch für Fe und Sr das Maximum zwischen 35 kV und 40 kV unabhängig vom Röhrenstrom liegt. Da bei Fe durch den Compton-Untergrund im Detektor und bei Sr durch das "tailing" der Streustrahlung ein erhöhter Untergrund vorliegt (Abb. 6.10.), wird im Gegensatz zu Zn das Peak-Untergrund-Verhältnis um 10 - 15% erniedrigt.

Für optimale Betriebsbedingungen der Röhre muss entsprechend der Empfindlichkeit S_i (Gl. 6.4.) die Anfangsintensität I_o möglichst gross sein. Da die Kα-Peakflächen zwischen 35 kV und 40 kV um 50% zunahmen und das Peak-Untergrund-Verhältnis kaum erniedrigt wurde, wurden die Messungen mit dem Cu- und dem Mo-Target bei einer Spannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 30 mA und mit dem BaO-Target bei 50 kV und 35 mA durchgeführt.

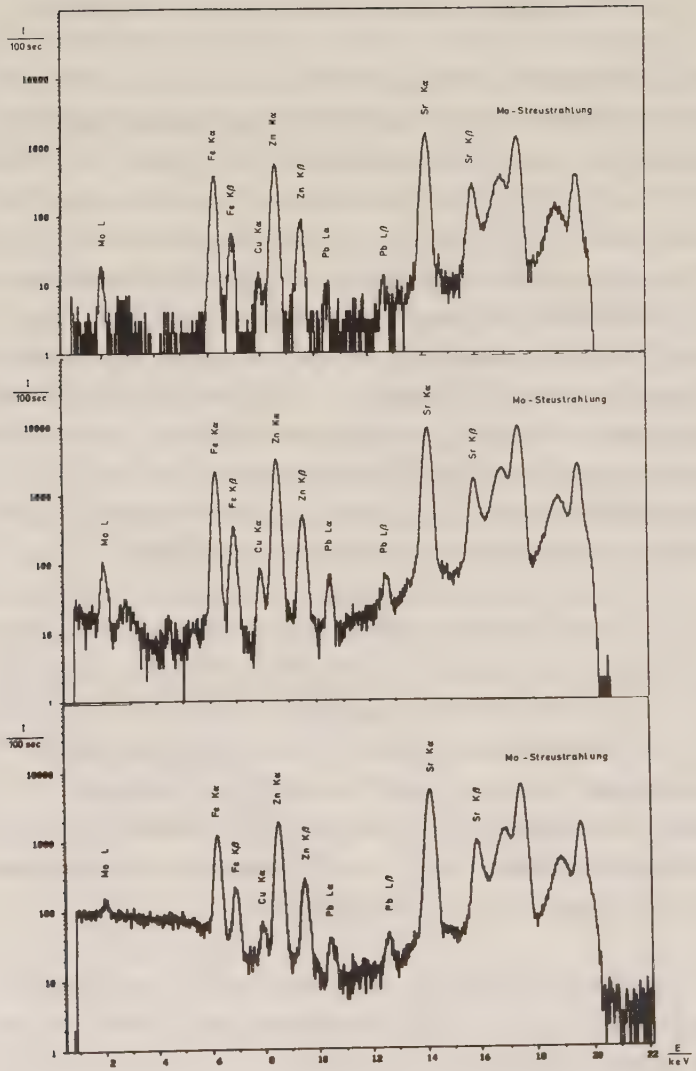

Abb. 6.10.: Röntgenspektren von Fe, Zn und Sr, angereichert auf Servacel-SA 2 Kationenaustauscherpapier
Röhrenbetriebswerte: 25 kV, 25 mA; 40 kV, 25 mA; 50 kV, 25 mA

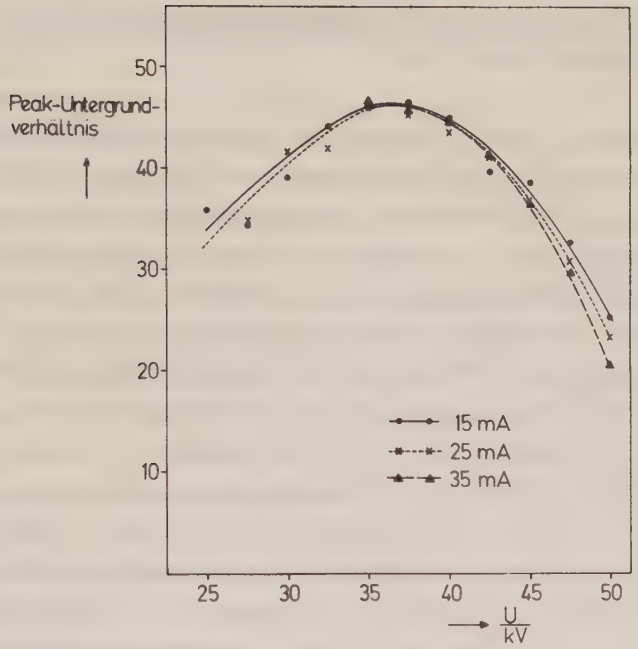

Abb. 6.11.: Peak - Untergrund - Verhältnis für Zn in Abhängigkeit der Röhrenspannung U bei verschiedenen Emissionsströmen

Die Zunahme der Zählrate beeinflusste jedoch sowohl die Auflösung des Detektors (FWHM) als auch die Peaklage, was bei quantitativen Bestimmungen relevant wurde. So erhöhte sich die Halbwertsbreite der Zn-K α-Linie von 210 eV auf 245 eV bei einer Zunahme der integralen Zählrate von 20 cps (20kV, 20 mA) auf 3500 cps (60kV, 25mA), wobei sich das Peakmaximum um 2 Kanäle zur kleineren Kanallage hin verschob. Für die verwendeten Standards und Proben lagen die integralen Zählraten zwischen 1500 cps und 2000 cps, sodass Auflösung und Peaklage konstant blieben. Auch Verluste durch pile-up-Effekte und Totzeit machten sich erst bei sehr viel höheren Zählraten bemerkbar.

6.3.3. Stabilitätsmessungen der Anregungsstrahlung und deren statistische Auswertung

Neben Gesichtspunkten der Probennahme, Probenvorbereitung und Standardisierung ist bei der Röntgenfluoreszenz-Analyse die Stabilität des Röntgengenerators in bezug auf Hochspannung und Anodenstrom ein wichtiger Aspekt für die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Bestimmung von Nebenbestandteilen bzw. Spurenelementen. Während in wellenlängen-dispersiven Systemen aufwendige Massnahmen zur Stabilisierung des Anodenstromes getroffen werden, benügt man sich bei energie-dispersiven Systemen aus wirtschaftlichen Gründen im allgemeinen mit Hochspannungsgeneratoren geringerer Stabilität. Somit ist neben anderen spezifischen Fehlerquellen des energie-dispersiven Systems (pile-up-Effekte, Interferenzen auf Grund geringerer Auflösung) die Instabilität des Röntgengenerators ein massgebender Faktor für die Zuverlässigkeit der Messungen. Deswegen wurde eine statistische Analyse der zeitlichen Stabilität des Röntgengenerators durch vergleichende Messungen von Zn-Standard-Präparaten mit einem Anregungsstrahler konstanter Intensität, nämlich der 10 mCi ^{241}Am-Quelle, durchgeführt.

Zur Untersuchung der Stabilität der Röntgenröhre sowie des Hochspannungsgenerators wurden Zn-Targets verwendet, deren Flächenbelegungen homogen waren und so gewählt wurden, dass die beiden Anregungsquellen unterschiedlicher Energie und Intensität jeweils eine vergleichbare Zahl von Röntgenquanten induzierten. Die entsprechende gemessene Impulsmenge war so gross, dass die Standardabweichung ($\sqrt{x}$) der Einzelmessung unter 1% lag. Für die ^{241}Am-Quelle waren diese Kriterien für ein Target von 5 mg cm^{-2} Zn, elektrolytisch auf einem Cu-Plättchen abgeschieden, erfüllt. Das Target für die Messungen mit der Röntgenröhre war ein mit 100 µg cm^{-2} Zn beladenes Kationenaustauscherpapier.

6.3.3.1. Stabilitätskriterien für ein Röntgenspektrometrie-System

Voraussetzung für die Anwendung statistischer Methoden für Aussagen über die Stabilität eines Röntgenspektrometrie-Systems ist die zeitliche Normalverteilung der durch die Anregungsstrahlung induzierten Röntgenquanten, wie dies Liebhafsky et al. (185) experimentell nachweisen konnten. Daher wurden von jeder Probe je 180 aufeinanderfolgende Spektren (je 100 sec Messzeit) aufgenommen und die Peakfläche der Zn-K α-Linie durch Impulshöhen-Addition, sowie durch lineare Untergrundsubtraktion (184) errechnet. Die Ergebnisse wurden nach der von Hooton und Parsons (186) beschriebenen MSSD-Methode (mean square successive difference method) auf Drift (geringe Änderung der Zählrate pro Zeiteinheit) und Oszillation (kurzzeitige Änderung) geprüft. Zusätzlich wurde auch der Chi-Quadrat-Test (187) herangezogen. Zur Auswertung wurden dann beide Methoden kombiniert, was zur grösseren Empfindlichkeit führt als das bekannte statistische Verfahren (Normalverteilung), dessen Kriterien sich nur auf die Schwankungsbreite wiederholt gemessener Zählraten (innerhalb der $\pm 3\sqrt{\bar{x}}$ -Grenze des Mittelwerts) beziehen.

In Tabelle IX sind die Kriterien für die Stabilität eines Röntgen-Spektrometrie-Systems aus der Normalverteilung, der Chi-Quadrat- und der MSSD-Methode zusammengefasst und in Tabelle X die zugehörigen Signifikanzschranken für den zweiseitigen Test mit den kritischen Werten für ausgewählte Freiheitsgrade (n - 1). Der Einfluss der Gerätebedingungen auf die statistischen Parameter sind in Tabelle XI aufgeführt.

Tabelle IX: Stabilitätskriterien eines Röntgenspektrometrie - Systems (186)

Mittelwert	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} x_i$	$\bar{x} = \sigma^2$
Varianz	$s^2 = \frac{\Sigma (x - x_i)^2}{n - 1}$	
χ^2-Test	$\chi^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma^2}$	
MSSD-Methode	$\delta^2 = \frac{\Sigma (x_{i+1} - x_i)^2}{n - 1}$	
	$\eta_s = \frac{\delta^2}{s^2}$	$t_s = \frac{(1 - \frac{\eta_s}{2})}{\sigma_\varepsilon}$
	$\eta_x = \frac{\delta^2}{\sigma^2}$	$t_x = \frac{(1 - \frac{\eta_x}{2})}{\sigma_\varepsilon}$
	$\sigma_\varepsilon^2 = \frac{(n-2)}{(n+1)(n-1)}$	

Tabelle X: Signifikanzschranken der Chi-Quadrat- und der Student's t-Verteilung sowie für η

Irrtumswahrscheinlichkeit α	χ^2-Verteilung			
	0.995	0.975	0.025	0.005
Freiheitsgrade (n - 1)				
19	6.84	8.91	32.85	38.58
29	13.12	16.05	45.72	52.33
49	27.25	31.56	70.22	78.23

Irrtumswahrscheinlichkeit α	Student's t-Verteilung			
	0.995	0.975	0.025	0.005
Freiheitsgrade (n - 1)				
19	- 2.86	- 2.09	+ 2.09	+ 2.86
29	- 2.76	- 2.05	+ 2.05	+ 2.76
49	- 2.68	- 2.01	+ 2.01	+ 2.68
Irrtumswahrscheinlichkeit α	0.99	0.95	0.05	0.01
Anzahl der Messungen				
20	1.04	1.30	2.70	2.96
30	1.20	1.42	2.58	2.80
50	1.36	1.54	2.36	2.54

Tabelle XI:

Einfluss der Gerätebedingungen auf statistische Parameter

Bedingungen	Statistische Parameter				
	χ^2	η_s	η_x	t_s	t_x
Stabil	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
Drift	H.S.	H.S. (klein)	N.S. oder H.S. (klein)	H.S. (stark positiv)	N.S. oder H.S. (stark positiv)
Oszillation	N.S.	H.S. (gross)	H.S. (gross)	H.S. (stark negativ)	H.S. (stark negativ)
Instabil, weder Drift noch Oszillation	H.S.	N.S. oder H.S.	H.S. (gross)	N.S.	H.S. (stark negativ)

N.S.: Nicht signifikant

H.S.: Hoch signifikant

6.3.3.2. Stabilitätsmessungen mit der ^{241}Am-Quelle

Da die grosse Halbwertszeit (433 a) des ^{241}Am eine Quelle von konstantem Photonenfluss gewährleistet, kann damit der Grad der Instabilität der Messelektronik überprüft werden. Die Peakflächen der Zn-Kα -Linien von 180 Spektren der über eine Periode von etwa 5 h aufeinanderfolgenden Messungen sind in Abb. 6.12. gezeigt und die berechneten statistischen Werte nach Tabelle IX von je 50 Spektren der willkürlich ausgewählten Spektrenfolge 61 - 110 und 121 - 170 in Tabelle XII, Spalte 1 und 2, zusammengestellt. Die statistische Analyse zeigt, dass alle 50 Messungen die Forderungen für Normalverteilung soweit erfüllen, dass sie innerhalb der $\pm 3\sqrt{\bar{x}}$ -Grenze liegen. Innerhalb der $\pm\sqrt{\bar{x}}$ - und der $\pm 2\sqrt{\bar{x}}$ - Grenze (68,3% und 95,5%) streuen die Werte in Spalte 1 und 2 (60% bzw. 70%) deshalb, weil der Fehler σ_i der Einzelmessung grösser ist als $\sqrt{x_i}$, denn die berechnete Peakfläche resultiert aus der Differenz zweier Zählraten, wodurch sich der Fehler nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz entsprechend erhöht. So gilt z.B. für die Peakfläche $x_i = 30333, \sqrt{x_i} = 174$, aber $\sigma_i = 206$, wodurch das 68%-Kriterium in beiden Spektrenfolgen erfüllt ist. Das nach dem Chi-Quadrat-Test berechnete χ^2 ergibt einen nicht signifikanten Wert, da $s^2 \simeq \bar{x}$ ist. Nach der MSSD-Methode folgt für $\delta^2 \simeq 2\, s^2$ ein nicht signifikanter Wert für η_S nahe dem zu erwartenden Wert von 2 und somit ein ebenfalls nicht signifikanter Wert für t_S bei 49 Freiheitsgraden.

Ähnliches resultiert für η_x und t_x. Da χ^2, η_S, η_x, t_S und t_x statistisch nicht signifikant sind, war das Röntgenspektrometer unter diesen Bedingungen stabil, d.h. die in der Messanordnung vorgenommene Registrierung von Röntgenquanten unterlag den gleichen statistischen Gesetzen wie deren Emission (Zufallsprozess).

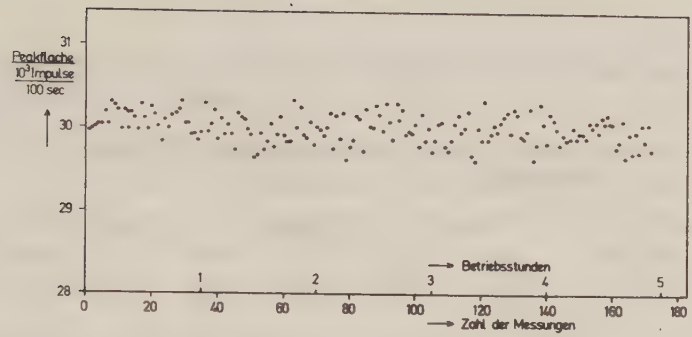

Abb. 6.12.: Zn-Kα-Peakfläche, angeregt durch die ^{241}Am-Quelle

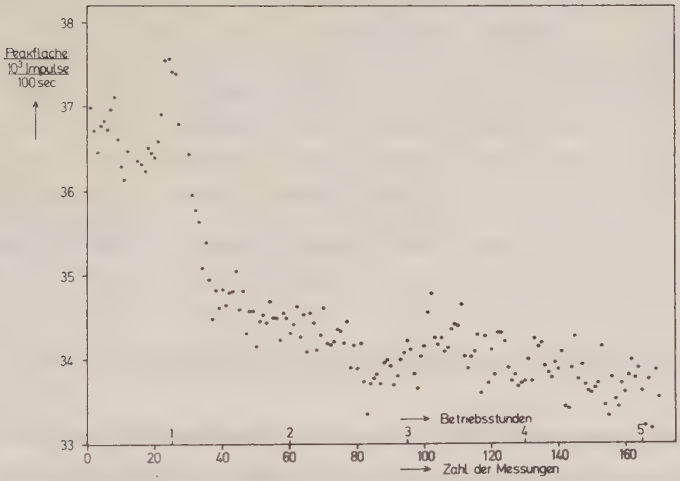

Abb. 6.13.: Zn-Kα-Peakfläche, angeregt durch Röntgenröhre, (ohne Vorwärmzeit, (A))

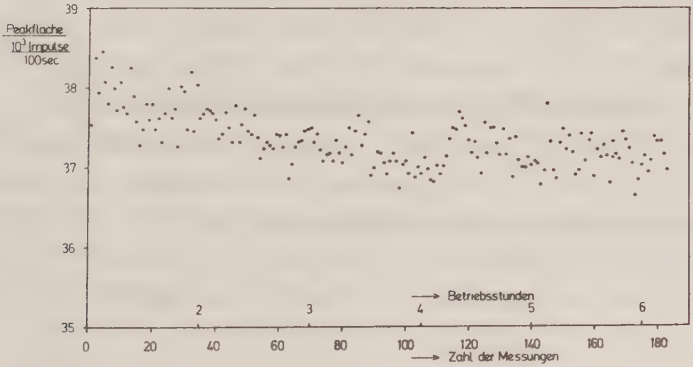

Abb. 6.14.: Zn-Kα-Peakfläche, angeregt durch Röntgenröhre,

Tabelle XII:

Statistische Auswertung der Zink-Targets gemessen mit ^{241}Am-Quelle und Röntgenröhre

	^{241}Am-Quelle		Röntgenröhre ohne Anwärmen (A)		Röntgenröhre mit Anwärmen (B)	
Spektrenfolge	61-110	121-170	61-110	121-170	61-110	121-170
$\bar{x}$	29999.760	29989.840	34152.340	33800.980	37172.760	37192.380
$\sqrt{\bar{x}}$	173.200	173.176	184.804	183.850	192.802	192.853
$\pm\sqrt{\bar{x}}$	60	72	48	58	60	60
$\pm 2\sqrt{\bar{x}}$	98	98	78	78	94	94
$\pm 3\sqrt{\bar{x}}$	100	100	92	96	100	100
s	180.503	163.830	280.196	277.713	219.969	218.584
s^2	32581.220	26839.800	78509.796	77124.286	48386.327	47778.980
χ^2	53.220	43.853	112.642	111.804	63.781	62.948
δ^2	71702.410	51550.880	66548.388	105776.551	55540.653	93211.082
η_s	2.201	1.921	0.848	1.372	1.148	1.951
t_s	- 0.723	0.285	4.157	2.267	3.074	0.177
$\sigma_{\bar{x}}$	0.1386	0.1386	0.1386	0.1386	0.1386	0.1386
η_x	2.390	1.719	1.949	3.129	1.494	2.506
t_x	- 1.403	1.011	0.186	- 4.075	1.825	- 1.826

6.3.3.3. Stabilitätsmessungen mit der Röntgenröhre

Vor der Aufnahme der 180 Spektren (Spektrenserie A) wurde die Röntgenröhre zuerst 15 min lang bei Betriebswerten (1200 W, 40 kV, 30 mA) eingefahren. Die erhaltenen Peakflächen sind in Abb. 6.13. abgebildet und die Spektrenfolge 61 - 110 und 121 - 170 in Tabelle XII, Spalte 3 und 4, statistisch ausgewertet. Die Messwerte beider Serien liegen ausserhalb der $\pm 3\sqrt{\bar{x}}$-Grenze, was auf Instabilität hindeutet, die auch deutlich in Abb. 6.13. zu erkennen ist. Bei der Spektrenfolge 61 - 110 ist $s^2 \approx 2\,\bar{x}$, wodurch χ^2 einen hoch signifikanten Wert annimmt, η_s zeigt einen niedrig und t_s einen stark positiven, hoch signifikanten Wert, während η_x und t_x nicht signifikante Werte besitzen. Diese Kriterien sind nach Tabelle XI charakteristisch für Drift.

Bei der Spektrenfolge 121 - 170 liegen die 50 Messungen ebenfalls ausserhalb der $\pm 3\sqrt{\bar{x}}$- Grenze und χ^2ist signifikant hoch. η_s und t_s sind signifikant und liegen somit im 99%-Vertrauensbereich, während η_x hoch und t_x stark negativen, signifikant hohen Wert besitzt. Dies bedeutet ebenfalls noch Instabilität, jedoch mit geringerer Drift, aber auch mit Oszillation.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde eine Vorwärmzeit der Röhre von 1 h bei geringer Leistung (150 W; 15 kV, 10 mA) gewählt (Spektrenfolge B). Anschliessend wurde bei Betriebswerten (1200 W; 40 kV, 30 mA) mit den Messungen begonnen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.14. und in Tabelle XII, Spalte 5 und 6, zusammengefasst. In der Spektrenfolge 61 - 110 liegen alle Messungen innerhalb der $\pm 3\sqrt{\bar{x}}$ -Grenze. Da auch $s^2 \approx \bar{x}$ ist, liegt auch χ^2 innerhalb des 95%-Vertrauensbereichs. Die anderen statistischen Grössen weisen auf Drift hin, da ein kleines η_s und ein stark positives t_s, sowie ein signifikantes η_x und ein nicht signifikantes t_x vorliegen. In der Spektrenfolge 121 - 170 liegen nun stabile Bedingungen vor, da $s^2 \approx \bar{x}$ und χ^2, η_s, η_x, t_s und t_x statistisch nicht signifikant sind.

Eine drift- und oszillationsfreie Stabilität konnte mit dem verwendeten Hochspannungsgenerator und der Röntgenröhre erst erreicht werden, wenn nach einstündigem Vorwärmen der Röhre bei niedriger Leistung (150 W) und einem fünfstündigem Betrieb bei Arbeitsbedingungen (1200 W) mit den Messungen begonnen wurde.

6.3.3.4. Anwendung der statistischen Methoden auf Messungen mit Multielementtargets

Die im Rahmen der Umweltanalytik anfallenden Proben weisen meist einen Spurenmetallgehalt auf, deren mit Hilfe der XRFA gemessene Peakflächen den zählstatistischen Fehler von >1% aufweisen bei realis-

tischen Messzeiten (< 2000 sec). Zusätzlich wird sich deren Fehler durch die Interferenzen mit anderen Röntgenlinien entsprechend vergrössern. Aus diesem Grunde wurden 3 verschiedene Messreihen durchgeführt, die eine Gesamtaussage zulassen, ob das vorhandene System auch bei quantitativen Spurenmetallanalysen den statistischen Stabilitätsanforderungen genügt.

Dabei wurde zuerst von einer Multielementprobe mit je 100 nmol cm^{-2} Ni, Cu und Zn nach Einstellung stabiler Messbedingungen 6 h lang gemessen. Dann wurde die für neue Analysenverfahren notwendige Reproduzierbarkeitsangabe durch die Herstellung von 5 Proben unter gleichen Bedingungen ermittelt und die für quantitative Aussagen erforderliche Kalibrierungsgeraden aufgenommen. Zusätzlich wurden die erhaltenen Peakflächen der Spurenmetalle auf die gestreute Mo-Kα-Anregungsstrahlung bezogen, um gleichzeitig den Einfluss eines inneren Standards mit untersuchen zu können. Die Streustrahlung bietet sich als Standard an, denn sie unterliegt ebenso wie die Peakflächen der Metalle der Instabilität der Röhre und somit auch des Hochspannungsgenerators, sodass sich Drift und Oszillation über längere Messzeiten hinweg ausgleichen sollten. Die jeweiligen Ergebnisse werden getrennt voneinander mit den vorgestellten statistischen Verfahren berechnet und ausgewertet.

Die Multielementproben wurden durch anodische Elektrodeposition hergestellt, indem je 100 nmol cm^{-2} Ni, Cu und Zn in Form ihrer Cyanokomplexe auf einem Al-Target niedergeschlagen wurden. Von einer dieser Proben wurden 20 Spektren bei einer Messzeit von je 1000 sec und einer Totzeit von 5% hintereinander aufgenommen und sowohl für jedes Element (Tabelle XIII, Spalte 1, 3, 5) als auch nach Normierung auf die Mo-Kα-Streustrahlung (Tabelle XIII, Spalte 2, 4, 6) statistisch ausgewertet. Die Berechnung der Kα-Nettopeakfläche ist in Kap. 6.4. genauer beschrieben.

Tabelle XIII: Stabilitätsmessungen an Multielementtarget

	Ni		Cu		Zn	
n	20	20	20	20	20	20
$\bar{x}$	17479.650	15761.600	23061.850	21516.200	27383.500	24667.000
s	132.587	114.999	225.646	153.013	335.871	202.583
s^2	17579.316	13224.684	50916.316	23412.947	112809.474	41040.000
χ^2	19.108	15.942	40.342 xx	20.675	78.273 xx	31.611
δ^2	44067.895	24447.632	121135.395	57169.526	96585.737	50414.000
η_x	2.507	1.849	2.379	2.442	0.056 xx	1.228 x
t_x	- 1.193	0.356	- 0.892	- 1.040	2.693 x	1.816
$\sigma_{\bar{x}}$	0.2124	0.2124	0.2124	0.2124	0.2124	0.2124
η_x	2.521	1.551	5.077 xx	2.657	3.527 xx	2.044
t_x	- 1.227	1.057	- 7.242 xx	- 1.597	- 3.595 xx	- 0.103

x : signifikant
xx : hoch signifikant

Die K α-Peakflächen sind Stabilitätsschwankungen unterworfen (Oszillation), wie dies besonders die statistischen Werte η_x und t_x, Spalte 1, 3, 5 zeigen. Dies macht sich bei Cu und Zn im Gegensatz zu Ni bemerkbar, denn geringe Intensitätsschwankungen des Photonenflusses der Anregungsstrahlung machen sich bei den einzelnen Elementen unterschiedlich entsprechend dem photoelektrischen Massenabsorptionskoeffizienten stärker bemerkbar. Da die Röntgenröhre auf Grund ihrer inneren Cu-Auskleidung auch Cu-K α- und Cu-K β-Röntgenlinien emittiert, variiert bei Stabilitätsschwankungen auch die Untergrundstrahlung, wodurch die überlagernden Peakflächen (hier Cu-K α und Zn-K α) stärkeren Schwankungen unterworfen sind als die nicht unterlagerten Röntgenlinien (hier Ni-K α). Nach Normierung mit Hilfe der Mo-Anregungsstrahlung werden alle statistischen Werte nicht signifikant.

Die aus den Messreihen berechnete Standard abweichung s des Mittelwertes $\bar{x}$ erlaubt auch, verschiedene Methoden, hier also die Bestimmung

mit und ohne inneren Standard, miteinander zu vergleichen. Mit Hilfe des F-Tests (187, 188) kann geprüft werden, ob sich beide Standardabweichungen statistisch signifikant unterscheiden, wobei die Kenngrösse $F = s_1^2 / s_2^2$ ($s_1 > s_2$) die Prüfgrösse F_p in Tabelle XIV überschreiten soll. Die erhaltenen Kenngrössen zeigen bei einer geforderten statistischen Sicherheit von 95% für Ni (F = 1,33) nur einen zufälligen Reproduzierbarkeitsunterschied, während für Cu (F = 2,17) und für Zn (F = 2,75) durch die Verwendung der Mo-K α-Streustrahlung als inneren Standard besser reproduzierbare Werte erhalten werden.

Tabelle XIV: Prüfgrössen F_P des F-Tests (187)

Wahrscheinlichkeit P	90%	95%	97,5%	99%
n = 20	1,79	2,12	2,46	2,94

Für die vollständige Beschreibung eines neuentwickelten Analysenverfahrens ist u. a. die Reproduzierbarkeitsangabe wichtig. Aus diesem Grunde wurden 5 unter gleichen Bedingungen hergestellte Multielementtargets gemessen (Tabelle XV) und die Standardabweichung bestimmt, mit und ohne Normierung mit Hilfe der Streustrahlung. So wird durch

Tabelle XV: Messungen der 5 Multielementtargets ohne (a) und mit (b) Normierung auf die Mo-K α-Streustrahlung

Metall	$\bar{x}_a$	s_a	s_a(%)	$\bar{x}_b$	s_b	s_b(%)	F
Ni	16717	553	3,3	16489	328	2,0	2,84
Cu	23120	989	4,3	22804	621	2,7	2,54
Zn	25282	1108	4,4	24933	736	2,9	2,27

die Verkleinerung von s die Reproduzierbarkeit besser, wenn auf die Streustrahlung bezogen wird. Dies wird auch durch den F-Test bestätigt, wonach eine Normierung mit 95% Wahrscheinlichkeit sinnvoll erscheint.

Dadurch wurde auch die Normierung der Kalibrierungsgeraden notwendig, die für quantitative Analysen mit Hilfe der XRFA erforderlich sind. Statistisch gesehen brachte die Normierung keine Verbesserung, denn zur Aufnahme der Geraden waren 7 Standards und somit 7 Spektren mit einer Messzeit von je 1000 sec notwendig. Innerhalb dieser 2 h war jedoch der Photonenfluss keinen signifikanten Schwankungen unterworfen.

6.4. Durchführung quantitativer Bestimmungen

6.4.1. Korrektur des Untergrund - Kontinuums

Die am häufigsten angewandte Methode zur Bestimmung der Nettopeakfläche eines Gauss-Peaks, wie er bei Verwendung von Halbleiterdetektoren vorliegt, ist die TPA-Methode (total peak area method)(184), die auf der Interpolation des Untergrundes zwischen der niedrigeren und der höheren Energieseite des Peaks beruht.

Die TPA-Methode und ihre Verifizierungen können jedoch nur mit ausreichender Genauigkeit beim Vorliegen von Einzelpeaks angewandt werden. Durch das Auflösungsvermögen des Si(Li)-Detektors von etwa 200 eV im Energiebereich von 3 - 10 keV liegen bei Multielementanalysen die einzelnen K α- und K β-Peaks so eng beieinander, dass Überlappungen auftreten und der Untergrund mit der TPA-Methode nicht mehr bestimmt werden kann (Abb. 6.15.).

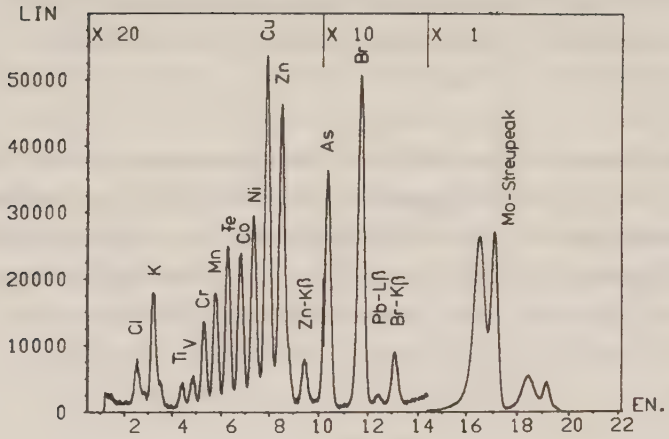

Abb. 6.15.: Röntgenspektrum einer Probe mit Elementen der 4. Periode

Deswegen wurde ein anderes herkömmliches Verfahren zur Untergrundkorrektur herangezogen, das auf der Benutzung der gestreuten Anregungsstrahlung beruht. Nach Giauque et al. (56) lassen sich mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse der kohärent und inkohärent gestreueten Anregungsstrahlung genaue Untergrundkurven beschreiben:

$$B_i = (I_{coh} + I_{incoh})\left(\frac{I_{coh}}{I_{coh} + I_{incoh}} \cdot P_i + R_i\right) \qquad (6.10.)$$

wobei I_{coh} und I_{incoh} die Intensitäten des Raleigh- und des Compton-Peaks sind, B_i der Untergrund des Elementes i, P_i die Steigung der Untergrundkurve der Röntgenlinie von i und R_i der Achsenabschnitt bei $I_{coh} = 0$ ist.

Zur Bestimmung der Koeffizienten P_i und R_i sind Proben mit stark variierendem Verhältnis von kohärent zu inkohärent getreuter Anregungsstrahlung herzustellen. Sie sollen ausserdem ähnliche Flächengewichte wie die zu untersuchende Proben besitzen sowie keine Elemente enthalten, deren charakteristische Röntgenlinien im relevanten Energiebereich liegen (189). Deshalb wurden auf den als Probenmatrix verwendeten Al-Targets (15 mg cm^{-2}) Cd als Cyanokomplex im Bereich der quantitativen Ausbeuten (10 - 1000 nmol cm^{-2}) abgeschieden. Die erhaltenen Intensitäten von I_{coh}, I_{incoh} und $(I_{coh})/(I_{coh} + I_{incoh})$ sind in Tabelle XVI zusammengestellt. Da die relative Standardabweichung des Mittelwertes von I_{coh}, I_{incoh} und deren Verhältnis kleiner als 3% ist, ergibt sich keine signifikante Änderung der einzelnen Streupeaks untereinander als auch im Verhältnis zueinander sowohl über den ganzen Konzentrationsbereich als auch bei den 6 Proben mit gleicher Cd-Belegeung. Dies ist auch verständlich, denn die abgeschiedene Metallat-

Tabelle XVI: Belegung der Al-Targets durch Cd als Cyanokomplex zur Bestimmung der Koeffizienten P_i und R_i

Probe	nmol Cd^{2+} / cm^2	I_{coh} / 1000 sec	I_{incoh} / 1000 sec	$\frac{I_{coh}}{I_{coh} + I_{incoh}}$
		17,27 - 17,84 keV	16,28 - 17,18 keV	
1	0	469394	748330	0,3855
2	20	450737	719122	0,3853
3	40	448425	711983	0,3864
4	100	454981	726589	0,3851
5	200	476412	776196	0,3803
6	500	473806	745918	0,3885
7	1000	471248	753079	0,3849
5	200	476412	776196	0,3803
8	200	481408	779981	0,3817
9	200	457436	727849	0,3859
10	200	455872	731664	0,3839
11	200	456669	721051	0,3878
12	200	457110	737144	0,3828

menge beträgt im Falle von Cd maximal 0,75% des Flächengewichts von Al, im Falle von z. B. Fe liegt der Anteil noch weit darunter, sodass bei den verwendeten Al-Proben auf Grund der konstanten effektiven Ordnungszahl sich das Verhältnis von $(I_{coh})/(I_{coh} + I_{incoh})$ nicht signifikant ändert. Dies bedeutet, dass der Koeffizient P_i für die einzelnen Elemente im relevanten Energiebereich immer gleich null ist, sodass für den Untergrund des Elementes i im Fall der Verwendung von Al-Targets als Matrix folgende Beziehung gilt:

$$B_i = I_{incoh} \cdot R_i \qquad (6.11.)$$

Von diesen 12 Proben mit Cd-Belegung wurde für die Messzeit von je 1000 sec R_i für die Übergangsmetalle Sc bis Zn bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle XVII zusammengefasst, wobei R_i der Mittelwert aus den 12 Spektren und s_{R_i} die Standardabweichung des Mittelwertes darstellt. Die Kanallage und somit der Energiebereich wurden deshalb

Tabelle XVII: Koeffizient R_i zur Untergrundbestimmung

Element i	Energie der Kα -Linie	Energiebereich	R_i	s_{R_i}	s_{R_i}
	keV	keV	10^{-3}	10^{-6}	%
Sc	4,088	3,68 - 4,30	1,4526	43,8	3,0
Ti	4,508	4,05 - 4,74	1,5379	43,5	2,8
V	4,949	4,52 - 5,10	1,5637	33,1	2,1
Cr	5,411	5,05 - 5,71	1,7450	70,9	4,1
Mn	5,895	5,53 - 6,22	1,9504	50,8	2,6
Fe	6,400	6,08 - 6,77	2,6784	151,2	5,6
Co	6,925	6,52 - 7,30	2,1146	107,1	5,1
Ni	7,472	7,14 - 7,83	2,2474	62,0	2,8
Cu	8,041	7,74 - 8,42	3,3176	342,8	4,1
Zn	8,631	9,36 - 9,17	6,7160	327,2	4,9

so breit gewählt, damit bei der Berechnung der Nettopeakfläche Interferenzen benachbarter Röntgenlinien berücksichtigt werden können. Beim Verlauf von R_i treten einige Abweichungen auf, die durch die Verunreinigungen des Untergrundspektrums hervorgerufen werden, wodurch die Standardabweichung von R_i deutlich ansteigt.

Zum Vergleich wurden von 8 verschiedenen Al-Targets Untergrundflächen experimentell bestimmt und mit Hilfe der R_i-Koeffizienten berechnet (Tabelle XVIII). Der Unterschied zwischen den zwei Mittelwerten wurde mit Hilfe des t-Tests (187, 188) auf systematische Fehler untersucht. Da $t < t(95\%, 14)$ für alle Elemente mit Ausnahme von Cu und Zn ist, kann der Unterschied auf statistische Fehler zurückgeführt werden. Bei Zn ist das Auftreten eines systematischen Fehlers möglich, bei Cu dagegen ist dies gesichert, sodass bei quantitativen Bestimmungen hier immer mit grösseren Fehlern zu rechnen ist.

Tabelle XVIII: Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe der R_i-Koeffizienten berechnetem Untergrund von 8 Al-Targets

Element i	B_i (gemessen)		B_i (berechnet)		t
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	
Sc	1055	31	1074	10	1,62
Ti	1132	46	1136	11	0,26
V	1189	51	1158	11	1,69
Cr	1250	57	1290	12	1,91
Mn	1462	39	1444	15	1,29
Fe	2064	151	1979	19	1,57
Co	1595	62	1563	14	1,43
Ni	1715	103	1661	16	1,45
Cu	6832	467	6147	57	4,12
Zn	4585	374	4963	46	2,83

$t(95\%,14) = 2,15$
$t(99\%,14) = 2,98$

Tabelle XIX: Korrekturfaktoren α_{ij}

Element j keV	Sc 3,68 - 4,30	Ti 4,05 - 4,74	V 4,52 - 5,10	Cr 5,05 - 5,71	Mn 5,53 - 6,22	Fe 6,08 - 6,77	Co 6,62 - 7,32	Ni 7,14 - 7,93	Cu 7,71 - 8,42	Zn 8,36 - 9,17
Element i										
Sc	-	41,818 ± 0,209	7,676 ± 0,404	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Ti	614,140 ± 4,540	-	29,874 ± 0,607	10,653 ± 5,365	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
V	24,844 ± 1,543	454,510 ± 0,790	-	44,775 ± 1,053	5,791 ± 0,416	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Cr	n.s.	9,341 ± 0,111	243,550 ± 1,410	-	30,212 ± 1,014	4,154 ± 0,512	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Mn	n.s.	n.s.	12,613 ± 0,657	276,156 ± 2,478	-	43,906 ± 0,747	3,944 ± 0,496	n.s.	n.s.	n.s.
Fe	n.s	n.s.	n.s.	20,724 ± 1,844	197,157 ± 1,738	-	32,076 ± 1,500	3,542 ± 0,516	n.s.	n.s.
Co	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	20,401 ± 0,842	174,674 ± 1,430	-	45,507 ± 0,591	2,501 ± 0,260	n.s.
Ni	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	34,335 ± 0,702	171,762 ± 1,602	-	10,983 ± 0,296	3,201 ± 0,232
Cu	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	48,792 ± 0,797	266,627 ± 1,401	-	21,546 ± 1,121
Zn	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	43,406 ± 1,128	160,191 ± 0,981	-

(Faktoren beziehen sich auf 1000 Impulse des Elementes j)

6.4.2. Korrektur der Interferenzen

Die spektralen (Überlappungen von Kß-und Kα-, L- und K-Linien) und die durch den Detektor hervorgerufenen Interferenzen (Silicium-escape- und Summenpeaks) sind linear mit der Zählrate korreliert. Sie wurden durch Aufbringen von Einzelmetallen (200 nmol cm^{-2}) auf Al-Targets bestimmt. Nach Korrektur des Untergrunds (Gl. 6.11.) wurden die Faktoren α_{ij} für alle Integrationsbereiche bestimmt. Diese Faktoren α_{ij} sind Korrekturterme für das Element i in Gegenwart des Elementes j. Diese sind in Tabelle XIX aufgeführt. Zu berücksichtigen sind nur die α-Werte von je 2 benachbarten Elementen, da die α - Werte der Elemente mit $Z > \pm 3$ mit Fehler in der Grössenordnung von α behaftet sind, sodass sich eine Korrektur mit diesen Werten erübrigt.

6.4.3. Bestimmung der Nettopeakfläche

Die integrale Intensität I_i' des gemessenen Peaks im Energieintervall muss also korrigiert werden durch den Untergrund und den spektralen Interferenzen:

$$I_i = I_i' - B_i - \Sigma \alpha_{ij} I_i' \qquad (6.12.)$$

Bei der Berechnung von I_i werden zuerst die Peakflächen $I_j' - B_j$ bestimmt und dann die Peakfläche I_j, woraus sich dann I_i berechnen lässt. Der Fehler σ_i von I_i wird nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet:

$$\sigma_{I_i}^2 = \sigma_{I_i'}^2 + (I_{incoh} \cdot R_i)^2 \left[\left(\frac{\sigma_{incoh}}{I_{incoh}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_i}}{R_i} \right)^2 \right]$$

$$+ \Sigma \left[(\alpha_{ij} \cdot I_j')^2 \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha_{ij}}}{\alpha_{ij}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{I_j}}{I_j} \right)^2 \right] \right] \qquad (6.13.)$$

6.4.4. Kalibrierung des Röntgenspektrometers für Multielement-bestimmungen

Mit Hilfe "dünner" Standards kann das Röntgenspektrometer kalibriert und die Empfindlichkeit S_i (Gl. 6.6.) für die zu bestimmenden Elemente ermittelt werden. Da sich K_i (Gl. 6.2.) und T aus physikalischen Daten berechnen sowie ε experimentell bestimmen lässt, kann das Produkt $I_o G$ ermittelt werden, das unabhängig vom Element i ist. Mit Hilfe von K_i bzw. L_i kann die experimentelle Empfindlichkeit S_i für jedes Element berechnet werden, das dann ohne eigenen Standard quantitativ bestimmt werden kann.

Zur Berechnung der theoretischen Empfindlichkeit K_i (Gl. 6.2.) musste die Energieverteilung des Anregungsspektrums bekannt sein, um den photoelektrischen Massenabsorptionskoeffizienten τ genau bestimmen zu können. Die Anregungsstrahlung der 3 Sekundärtargets Cu, Mo und BaO wurden als 2 bzw. 4 monoenergetische Linien betrachtet, deren Energien und relativen Intensitäten in Tabelle XX zusammengestellt sind. Bei Cu und Mo entsprechen die relativen Intensitäten dem

Tabelle XX: Energieverteilung der Sekundärtargets

Sekundärtarget	Linie	Energie (keV)	Häufigkeit
Cu	Cu - Kα	8,04	0,882
	Cu - Kβ	8,93	0,118
Mo	Mo - Kα	17,44	0,838
	Mo - Kβ	19,63	0,162
Ba	Ba - Kα	32,06	0,436
	Ba - Kβ	36,55	0,125
	Mo - Kα	17,44	0,352
	Mo - Kβ	19,63	0,086

theoretischen Intensitätsverhältnis (181). Beim BaO-Target wurden die Intensitäten durch direkte Messungen der kohärent gestreuten Strahlung an einem dünnen Ta-Blech erhalten. Der hohe Anteil an Mo-Strahlung rührt von der Auskleidung des Kollimators her. Der Anteil der Bremsstrahlung und deren Energieverteilung im Vergleich zur K-Anregungsstrahlung war bei den angegebenen Bedingungen (40 kV, 30 mA bei Cu- und Mo-Target, 50 kV, 35 mA bei BaO-Target) so, dass das Verhältnis von $\tau_{\text{Bremstr.}} / \tau_{\text{K-Anreg.-str.}}$ kleiner als 2% war, wie theoretische Abschätzungen (190, 191) und direkte Messungen der Streustrahlung zeigten. Der Einfluss der Verteilung der Bremsstrahlung auf den photoelektrischen Absorptionskoeffizienten kann deshalb vernachlässigt werden.

In Tabelle XXI sind die zur Berechnung der theoretischen Empfindlichkeit K_i notwendigen physikalischen Daten sowie T und ε zusammengestellt. Für τ wurde die entsprechende Energieverteilung des Anregungsspektrums und für die Absorption T der emittierten K α-Strahlung der Abstand zwischen Probe und Detektor von 12,5 cm berücksichtigt.

Tabelle XXI: Physikalische Daten zur Kalibrierung

Sekundärtarget	Element i	$\tau\ (1-1/J_K)$ $cm^2\ g^{-1}$	ω_K	f	T	ε	$K_i\ T\ \varepsilon$ $cm^2\ g^{-1}$	$K_i\ T\ \varepsilon$ $cm^2\ mol^{-1}$
Mo	Sc	17,253	0,190	0,9235	0,3517	0,0280	0,0298	1,3403
	Ti	19,090	0,219	0,9137	0,4603	0,0282	0,0496	2,3751
	V	20,827	0,250	0,9047	0,5583	0,0285	0,0750	3,8181
	Cr	24,190	0,282	0,8983	0,6423	0,0290	0,1141	5,9353
	Mn	26,319	0,314	0,8913	0,7121	0,0295	0,1547	8,5011
	Fe	31,099	0,347	0,8863	0,7689	0,0300	0,2206	12,3217
	Co	33,900	0,381	0,8836	0,8145	0,0303	0,2817	16,5978
	Ni	38,786	0,414	0,8828	0,8508	0,0305	0,3678	21,5925
	Cu	40,605	0,445	0,8819	0,8797	0,0308	0,4318	27,4385
	Zn	45,398	0,479	0,8809	0,9027	0,0310	0,5360	35,0468
	As	53,798	0,567	0,8741	0,9472	0,0300	0,7577	56,7637
	Br	60,753	0,662	0,8641	0,9641	0,0290	0,9717	77,6348
	Sr	71,674	0,691	0,8524	0,8792	0,0280	1,1575	101,4182
Ba	Cu	21,485	0,445	0,8819	0,8797	0,0308	0,2285	14,5183
	Cd	13,969	0,840	0,8227	0,9958	0,0250	0,2403	27,0125

Zur Bestimmung der experimentellen Empfindlichkeit S_i wurden die Metalle Cr, Fe, Cu, Zn und Sr verwendet, die zu je 100, 200 und 300 $\mu g\ cm^{-2}$ auf Kationenaustauscherpapieren (Servacel-SA 2) angereichert waren. Diese Standards wurden hergestellt, indem Lösungen bekannten Gehalts durch die Papiere filtriert und die im Filtrat verbliebenen Elementkonzentrationen durch die AAS (Perkin-Elmer AAS-300, HGA-72) bestimmt wurden. Die beladenen Flächen entsprachen 0,5 cm^2. Die erhaltenen Empfindlichkeiten S_i sind mit Fehler in Tabelle XXII aufgeführt. Da bei Ionenaustauschpapieren Absorptionskorrekturen notwendig sind (107), wurde der Absorptionsterm (1-A)/(-lnA) nach der Methode von Giauque et al. (56) bestimmt. Für die relativen Empfindlichkeiten wurde die Cu-K α-Linie als Referenz genommen. Ein Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Empfindlichkeiten zeigt die Übereinstimmung innerhalb einer Standardabweichung.

Tabelle XXII: Experimentell erhaltene Empfindlichkeiten S_i

Element i	S_i cps cm^2 r^{-1}		$\frac{1-A}{-\ln A}$		S_i / S_{Cu}		K_i^* / K_{Cu}^*	$I_o G$ cps
Cr	0,799	0,015	0,751	0,002	0,263	0,009	0,264	9,327
Fe	1,744	0,076	0,809	0,003	0,533	0,028	0,511	9,772
Cu	3,590	0,097	0,387	0,003	1,000	0,038	1,000	9,374
Zn	4,520	0,238	0,916	0,006	1,219	0,073	1,241	9,205
Sr	10,218	0,242	0,940	0,010	2,686	0,101	2,681	9,391

$K_i^* \hat{=} K_i \cdot T \cdot \epsilon$

Wird die experimentell erhaltene Empfindlichkeit S_i durch das Produkt ((1-A)/(-lnA) K_i T ϵ) dividiert, so ergibt sich für $I_o G$ ein konstanter Wert von 9,41 cps $\pm$ 0,21 cps. Bei verschiedenen Kalibrierungsmessungen zeigte sich jedoch, dass dieser Wert von $I_o G$ starken zeitlichen Schwankungen bis zu 20% unterworfen war. Um solche systematischen Fehler zu vermeiden, wurden deshalb bei Multielementanalysen nur die relativen Empfindlichkeiten zur quantitativen Bestimmung herangezogen.

7. Literaturübersicht

1. K.-G. Malle, ChIUZ, 12, 111 (1978)
2. U. Förster und G. Müller, "Schwermetalle in Flüssen und Seen", Springer Verlag Berlin, 1974
3. H. Varenkamp, ChIUZ, 7, 97 (1973)
4. J. J. Dulka and T. H. Risby, Anal. Chem., 48, 640A (1976)
5. R. Gibbs, Science, 180, 71 (1973)
6. J. Bortlisz, Vom Wasser, 40, 1 (1973)
7. R. Wagner, Z. Anal. Chem., 282, 315 (1976)
8. F. G. Sprenger, Vom Wasser, 44, 299 (1975)
9. K. S. Subramanian, C. L. Chakrabarti, J. E. Sueiras, and I. S. Manies, Anal. Chem., 50, 444 (1978)
10. G. Tölg, Talanta, 19, 1489 (1972)
11. B. Welz und E. Wedeking, Z. Anal. Chem., 264, 110 (1973)
12. D. E. Robinson, Anal. Chim. Acta, 42, 533 (1968)
13. A. E. Smith, Analyst, 98, 65, 209 (1973)
14. E. I. Hamilton and M. J. Minski, Environ. Lett., 3, 53 (1972)
15. "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung", Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh, Ed., 3. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, 1975
16. M. J. Fishman and D. E. Erdman, Anal. Chem., 49, 139R (1977)
17. G. Tölg, Z. Anal. Chem., 283, 257 (1977)
18. J. W. Mitchell, Anal. Chem., 45, 492A (1973)
19. C. A. Evans, Anal. Chem., 47, 818A (1975)
20. M. Janghorbani, M. Vulli and K. Starke, Anal. Chem., 47, 2200 (1975)
21. G. Tölg, Naturwissenschaften, 63, 99 (1976)
22. R. F. Coleman, Anal. Chem., 46, 989A (1974)
23. V. Krivan, Angew. Chem., 91, 132 (1979)
24. F. Ackermann, D. G. M., 21, 53 (1977)
25. J. Roboz, "Mass Spectrometry in Water Analysis", in L. L. Ciaccio, Water and Water Pollution Handbook, Vol. 4, p. 1617, M. Dekker Inc., New York, 1973

26. R. H. Scott, V. A. Fassel, R. N. Kniseley, and D. E. Nixon, Anal. Chem., 46, 75 (1974)

27. B. Welz, "Atom-Absorptions-Spektroskopie", Verlag Chemie Weinheim, 1972

28. F. Balzer, J. Knecht und G. Stork, Z. Anal. Chem., 278, 97 (1976)

29. L. S. Birks and J. V. Gilfrich, Anal. Chem., 48, 273R (1976)

30. G. L. Macdonald, Anal. Chem., 50, 135R (1978)

31. E. P. Bertin, "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis", Plenum Press London, 1970

32. H. A. Liebhafsky and H. G. Pfeiffer, J. Chem. Ed., 50, A9, A73 (1973)

33. H. R. Bowman, E. K. Hyde, S. G. Thomson, and R. C. Jared, Science, 151, 562 (1966)

34. R. L. Heath, Adv. X-Ray Anal., 15, 1 (1972)

35. D. A. Landis, F. S. Goulding, and B. V. Jarrett, Nucl. Instrum. Methods, 101, 127 (1972)

36. D. Giauque, Anal. Chem., 40, 2075 (1968)

37. S. Yamamoto, Anal. Chem., 41, 337 (1969)

38. T. J. Kneip and G. R. Laurer, Anal. Chem., 44, 57A (1972)

39. J. de Neef, F. Adams, and J. Hoste, Anal. Chim. Acta, 59, 333 (1972)

40. J. R. Rhodes, Trans. Nucl. Sci., 21, 608 (1974)

41. C. Shenberg, A. Aladjem, and S. Amiel, J. Radioanal. Chem., 20, 77 (1974)

42. K. Wundt, M. Janghorbani, and K. Starke, Z. Anal. Chem., 280, 109 (1976)

43. T. B. Johansson, R. Akselsson and S. A. E. Johansson, Nucl. Instrum. Methods, 84, 141 (1970)

44. T. B. Johansson, R. Akselsson, and S. A. E. Johansson, Adv. X-Ray Anal., 15, 373 (1972)

45. C. J. Umbarger, R. C. Bearse, D. A. Close, and J. J. Malanify, Adv. X-Ray Anal., 16, 102 (1973)

46. F. C. Young, M. L. Roush, and P. G. Berman, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 24, 153 (1973)

47. F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus, and K. Kemp, Nucl. Instrum. Methods, 116, 487 (1974)

48. F. Folkmann, J. Borggreen, and A. Kjeldgaard, Nucl. Instrum. Methods, 119, 117 (1974)

49. T. B. Johansson, R. E. van Grieken, J. W. Nelson, and J. W. Winchester, Anal. Chem., 47, 855 (1975)

50. R. L. Watson, C. W. Lewis, and J. B. Natowitz, Nucl. Phys. A, 154, 561 (1970)

51. R. L. Watson, J. R. Sjurseth, and R. W. Howard, Nucl. Instrum. Methods, 93, 69 (1971)

52. D. E. Porter, X-Ray Spectrom., 2, 85 (1973)

53. D. E. Porter and R. Woldseth, Anal. Chem., 45, 604A (1973)

54. R. P. Larsen and J. O. Karttunen, Adv. X-Ray Anal., 17, 571 (1974)

55. P. Van Espen and F. Adams, Anal. Chim. Acta, 75, 61 (1974)

56. R. D. Giauque, F. S. Goulding, J. M. Jaklevic, and R. H. Pehl, Anal. Chem., 45, 671 (1973)

57. G. R. Dyer, D. A. Gedcke, and T. R. Harris, Adv. X-Ray Anal., 15, 228 (1972)

58. J. M. Jaklevic, R. D. Giauque, D. F. Malone, and W. J. Searles, Adv. X-Ray Anal., 15, 266 (1972)

59. J. H. McCrary and T. Van Vorous, Adv. X-Ray Anal., 15, 285(1972)

60. J. V. Gilfrich, P. G. Burkhalter, and L. S. Birks, Anal. Chem., 45, 2002 (1973)

61. J. A. Cooper, Nucl. Instrum. Methods, 106, 525 (1973)

62. S. K. Perry and F. P. Brady, Nucl. Intrum. Methods, 108, 389(1973)

63. R. Spatz und K. H. Lieser, Z. Anal. Chem., 288, 267 (1977)

64. J. Scheer, L. Voet, U. Wätjen, W. König, F. W. Richter, and U. Steiner, Nucl. Instrum. Methods, 142, 333 (1977)

65. A. S. M. de Jesus, X-Ray Spectrom., 2, 179 (1973)

66. P. Van Espen, H. Nullens, and F. Adams, Nucl. Instrum. Methods, 142, 243 (1977)

67. F. S. Goulding, J. M. Jaklevic, B. V. Jarrett, and D. A. Landis, Adv. X-Ray Anal., 15, 470 (1972)

68. F. S. Goulding and J. M. Jaklevic, Ann. Rev. Nucl. Sci., 23,45(1973)

69. R. Dewolfs, R. De Neve, and F. Adams, Anal. Chim. Acta, 75, 47 (1975)

70. J. B. Flato, Anal. Chem., 44, 75A (1972)

71. G. Forsberg, J. W. O'Laughlin, and R. G. Magargle, S. R. Koirtyohann, Anal. Chem., 47, 1586 (1975)

72. O. G. Koch und G. A. Koch-Dedic, "Handbuch der Spurenanalyse", Springer-Verlag Berlin, 1973

73. H. Irving, Z. Anal. Chem., 263, 264 (1973)

74. D. E. Leyden, Adv. X-Ray Anal., 20, 437 (1977)

75. R. van Grieken, K. Bresseleers, J. Smits, B. Vanderborght, and M. Vanderstappen, Adv. X-Ray Anal., 19, 435 (1976)

76. E. L. Gunn, Anal. Chem., 33, 921 (1961)

77. B. H. Bruce and L. G. Hallquist, Anal. Chem., 50, 963 (1978)

78. S. H. Harrison and P. D. LaFleur, Anal. Chem., 47, 1685 (1975)

79. H. G. Pfeiffer and P. D. Zemany, Nature, 174, 397 (1954)

80. J. C. Johnson and B. E. Nagel, Microchim. Acta, 3, 525 (1963)

81. G. Ackermann, R. -K. Koch, H. Ehrhardt und G. Sauer, Talanta, 19, 293 (1972)

82. J. Smits and R. van Grieken, Anal. Chim. Acta, 88, 97 (1977)

83. R. Püschel, Talanta, 16, 351 (1969)

84. H. Hellmann, Z. Anal. Chem., 289, 24 (1978)

85. E. Brunix and E. van Meyl, Anal. Chim. Acta, 80, 85 (1975)

86. C. L. Luke, Anal. Chim. Acta, 41, 237 (1968)

87. T. M. Reymont and R. H. Dubois, Anal. Chim. Acta, 56, 1 (1971)

88. H. Watanabe, S. Berman, and D. S. Russell, Talanta, 19, 1363(1972)

89. B. Magyar and G. Kaufmann, Talanta, 22, 267 (1975)

90. B. Holynska and K. Bisiniek, J. Radioanal. Chem., 31, 159 (1976)

91. H. Menke, Z. Anal. Chem., 286, 31 (1977)

92. H. R. Linder, H. D. Seltner, and B. Schreiber, Anal. Chem., 50, 896 (1978)

93. M. G. Vanderstappen and R. E. van Grieken, Talanta, 25, 653 (1978)

94. H. D. Schüssler und G. Herrmann, Radiochim. Acta, 13, 65 (1970)

95. P. Tschöpel, A. Disam, V. Krivan und G. Tölg, Z. Anal. Chem., 271, 106 (1974)

96. A. Disam, P. Tschöpel und G. Tölg, Z. Anal. Chem., 295, 97 (1979)

97. B. M. Vanderborght and R. E. van Grieken, Anal. Chem., 49, 311(1977)

98. H. Berndt, E. Jackwerth, and M. Kimura, Anal. Chim. Acta, 93, 45 (1977)

99. H. Berndt und E. Jackwerth, Z. Anal. Chem., 290, 369 (1978)

100. M. Kimura, Talanta, 24, 194 (1977)

101. C. L. Luke, Anal. Chem., 36, 318 (1964)

102. H. Hellmann und A. Griffatong, Z. Anal. Chem., 257, 343 (1971)

103. B. Holynska, M. Leszko, and E. Nahlik, J. Radioanal. Chem., 13, 401 (1973)

104. M. Murato and Noguchi, Anal. Chim. Acta, 71, 295 (1974)

105. W. T. Grubb and P. D. Zemany, Nature, 176, 221 (1955)

106. W. J. Blaedel and R. A. Niemann, Anal. Chem., 47, 1455 (1975)

107. W. J. Campbell, E. F. Spano, and T. E. Green, Anal. Chem., 38, 987 (1966)

108. S. L. Law and W. J. Campbell, Adv. X-Ray Anal., 17, 279 (1974)

109. A. Robert et R. Valles, Radiochem. Radioanal. Letters, 15, 279 (1973)

110. P. Cesareo, S. Sciuti, and G. E. Gigante, Int. J. Radiat. Isot., 27, 58 (1976)

111. C. W. Blount, W. R. Morgan, and D. E. Leyden, Anal. Chim. Acta, 53, 463 (1971)

112. C. W. Blount, R. E. Channell, and D. E. Leyden, Anal. Chim. Acta, 56, 456 (1971)

113. C. W. Blount, D. E. Leyden, T. L. Thomas, and S. M. Guill, Anal. Chem., 45, 1045 (1973)

114. D. E. Leyden, R. E. Channell, and C. W. Blount, Anal. Chem., 44, 607 (1972)

115. D. E. Leyden, Adv. X-Ray Anal., 17, 293 (1974)

116. B. Holynska, Radiochem. Radioanal. Letters, 17, 313 (1974)

117. R. E. van Grieken, C. M. Bresseleers, and B. M. Vanderborght, Anal. Chem., 49, 1326 (1977)

118. L. R. Hathaway and G. W. James, Anal. Chem., 47, 2035 (1975)

119. M. Agarwal, R. B. Bennett, I. G. Stump, and J. M. D'Auria, Anal. Chem., 47, 924 (1975)

120. P. Burba und K. H. Lieser, Z. Anal. Chem., 286, 191 (1977)

121. D. E. Leyden, T. A. Patterson, and J. J. Alberts, Anal. Chem., 47, 733 (1975)

122. J. E. Going, G. Wesenberg, and G. Andejat, Anal. Chim. Acta, 81, 349 (1976)

123. K. Sang Lee, Won Lee, and Dai Woon Lee, Anal. Chem., 50, 255 (1978)

124. R. Panayappan, D. L. Venezky, J. V. Gilfrich, and L. S. Birks, Anal. Chem., 50, 1125 (1978)

125. K. H. Lieser, H. -M. Röber und P. Burba, Z. Anal. Chem., 284, 361 (1977)

126. D. E. Leyden and G. H. Luttrell, Anal. Chem., 47, 1612 (1975)

127. D. E. Leyden. G. H. Luttrell, W. K. Nonidez, and D. B. Werho, Anal. Chem., 48, 67 (1976)

128. D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Sloan, and N. J. DeAngelis, Anal. Chim. Acta, 84, 97 (1976)

129. R. Püschel, Microchim. Acta, 1965, 770

130. G. Knapp, B. Schreiber, and R. W. Frei, Anal. Chim. Acta, 77, 293 (1975)

131. T. N. Tweeten and J. W. Knoeck, Anal. Chem., 48, 64 (1976)

132. B. H. Vassos, R. F. Hirsch, and H. Letterman, Anal. Chem., 45, 792 (1973)

133. G. Volland, P. Tschöpel und G. Tölg, Anal. Chim. Acta, 90, 15(1977)

134. J. A. Boslett, R. L. R. Towns, R. G. Megargle, K. H. Pearson, and T. C. Furnas Jr., Anal. Chem., 49, 1734 (1977)

135. P. G. Hansen, J. Inorg.Nucl. Chem., 12, 30 (1959)

136. P. G. Hansen, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 232 (1961)

137. K. Wundt, BMFT-Bericht-1976

138. W. Parker and R. Falk, Nucl. Instrum. Methods, 16, 355 (1962)

139. D. C. Aumann and G. Müllen, Nucl. Instrum. Methods, 115, 75(1974)

140. G. Müllen and D. C. Aumann, Nucl. Instrum. Methods, 128, 425(1975)

141. H. Duschner, H. -J. Born, and J. I. Kim, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 24, 433 (1973)

142. L. G. Sillen and A. E. Martell, "Stability Constants of Metal Ion Complexes", The Chemical Society London, 1964, and the First Supplement 1971

143. R. M. Smith and A. E. Martell, "Critical Stability Constants, Vol. 4: Inorganic Complexes", Plenum Press London, 1976

144. A. G. Sharpe, "The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals", Academic Press London, 1976

145. S. P. McGlynn, J. K. Smith, and W. C. Nelly, J. Chem. Phys., 35, 105 (1961)

146. K. W. Bagnall and J. L. Baptista, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2283(1970)

147. R. M. Izatt, J. J. Cristensen, J. W. Hansen, and G. D. Watt, Inorg. Chem., 4, 718 (1965)

148. F. R. Duke and W. G. Courtney, J. Phys. Chem., 56, 19 (1952)

149. C. C. Stephenson and J. C. Morrow, J. Am. Chem. Soc., 78, 275(1956)

150. G. D. Watt, J. J. Cristensen, R. M. Izatt, Inorg. Chem., 4, 220(1965)

151. J. H. Baxendale and D. T. Westcott, J. Chem. Soc., 1959, 2347

152. A. Ringbom, "Complexation Reactions" in "Treatise in Analytical Chemistry, Part 1", I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Ed., The Interscience Encyclopedia, Inc., New York, Vol. 1, p. 543, 1959

153. A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry", Interscience Publishers, John Wiley and Sons New York, 1963

154. F. J.C. Rossotti and H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", MacGraw-Hill Book Co. Inc., New York 1961

155. K. J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, 1961

156. G. Åkerlöf, J. Am. Chem. Soc., 54, 4125 (1932)

157. Chr. Reichardt, "Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie", Chemische Taschenbücher, Verlag Chemie 1973

158. J. I. Kim, H. Duschner, H. -J. Born, and T. Hashimoto, Z. Phys. Chem. N. F., 103, 15 (1976)

159. H. Duschner, Dissertation, München 1976

160. J. I. Kim and H. Duschner, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 471 (1977)

161. W. C. Parker and H. Slätis, in "Alpha-, Beta-, and Gamma-Ray Spectroscopy", K. Siegbahn Ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Vol. 1, p. 379, 1974

162. L. Yaffe, Ann. Rev. Nucl. Sci., 12, 153 (1962)

163. W. van der Eijk, W. Oldenhof, and W. Zehner, Nucl. Instrum. Methods, 112, 343 (1973)

164. G. Brauer, "Handbuch der präparativen und anorganischen Chemie", Band 2, F. Enke Verlag Stuttgart, 1962

165. W. Parker, H. Bildstein, and N. Getoff, Nucl. Intrum. Methods, 26, 55 (1964)

166. M. J. Pryor, Z. Elektrochem., 62, 782 (1958)

167. W. J. Müller, "Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung", Verlag Chemie, 1933

168. U. F. Franck, Z. Naturforschung, 4a, 378 (1949)

169. W. J. Müller und K. Konopocky, Z. Phys. Chem., 141, 343(1929)

170. J. B. Peri, J. Phys. Chem., 69, 211, 220 (1965)

171. D. J. O'Connor, P. G. Johansen, and A. S. Buchanan, Trans. Faraday Soc., 52, 229 (1956)

172. R. Fricke und H. Schmäh, Z. anorg. Chemie, 255, 253 (1948)

173. H. Schäfer und W. Neugebauer, Z. anorg. allg. Chemie, 274, 114 (1953)

174. F. W. E. Strelow, Anal. Chem., 32, 1185 (1960)

175. F. Seel, "Grundlagen der analytischen Chemie", Verlag Chemie, S. 188, 1976

176. L. Hartinger, Vom Wasser, 44, 68 (1975)

177. J. K. Reichert, Vom Wasser, 40, 135 (1973)

178. R. D. Giauque and J. M. Jaklevic, Adv. X-Ray Anal., 15, 164 (1972)

179. W. H. McMaster et al., "Compilation of X-Ray Cross Sections", UCRL-50174-S2, Univ. of California, 1969

180. W. Bambynek et al., Rev. Mod. Phys., 44, 716 (1972)

181. J. S. Hansen, H. U. Freund, and R. W. Fink, Nucl. Phys. A, 142, 604 (1970)

182. J. S. Hansen, J. C. McGeorge, D. Nix, W. D. Schmidt-Ott, I. Unus, and R. W. Fink, Nucl. Instrum. Methods, 106, 365 (1973)

183. J. L. Campbell and L. A. McNelles, Nucl. Instrum. Methods, 117, 519 (1974)

184. L. Kokta, Nucl. Instrum. Methods, 112, 245 (1973)

185. H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, and P. D. Zemany, Anal. Chem., 27, 1257 (1955)

186. K. A. H. Hooton and M. L. Parsons, Anal. Chem., 45, 2218 (1973)

187. L. Sachs, "Angewandte Statistik", Springer Verlag, 1974

188. K. Doerffel, "Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen", Springer-Verlag, 1965

189. P. van Espen and F. Adams, X-Ray Spectrom., 5, 123 (1976)

190. T. C. Loomis and H. D. Keith, X-Ray Spectrom., 5, 104 (1976)

191. M. Vulli and K. Starke, J. Phys. E, 10, 158 (1977)

192. Tech. Bull., 3031, Reeve Angel Inc., New Jersey

193. A. L. Allen and V. C. Rose, Adv. X-Ray Anal., 15, 534 (1972)

194. F. Ackermann, H. Bergmann, and U. Schleichert, Z. Anal. Chem., 296, 270 (1979)

Danksagungen

Diese Arbeit entstand im Fachbereich Physikalische Chemie - Kernchemie - der Philipps-Universität Marburg unter Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Kurt Starke. Ihm danke ich sehr herzlich für seine verständnisvolle Anleitung und für die vielen Anregungen.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Heinz Duschner für die wissenschaftliche Betreuung, für viele hilfreiche Diskussionen und die gewährte Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit bedanken.

Auch den anderen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. Martti Vulli, danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Ebenfalls möchte ich den übrigen Mitarbeitern der Kernchemie für ihre stets freundliche und bereitwillige Hilfe danken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	:	Konrad Wundt
Geburtstag	:	22. Januar 1945
Geburtsort	:	Tübingen a. N.
Eltern	:	Dr. rer. pol. Hermann Wundt Paula Wundt, geb. Speiser
Familienstand	:	verheiratet, ein Kind

Schulbildung

1951 - 1956	Volksschule Stuttgart - Rohr Knabenvolksschule Aalen/Württ.
1956 - 1964	Schubart - Gymnasium Aalen/Württ. Abschluss: Obersekunda

Wehrdienst

1966 - 1967

Berufsausbildung und Berufsarbeit

	Naturwiss. - Technische Akademie, Prof. Dr. H. Grübler, 7972 Isny/Allgäu
1964 - 1966	Abschluss: Chemotechniker
1969 - 1970	Abschluss: Chemie-Ingenieur
	Arbeit bei AEG-Telefunken, 7150 Backnang, Entwicklungsabteilung für magnetische Werkstoffe
1968 - 1969	als Chemotechniker
1970 - 1971	als Chemie-Ingenieur
	Philipps - Universität, 3550 Marburg/Lahn
1971 - 1974	Abschluss: Diplom-Chemiker
	Beschäftigung im Fachbereich Physikalische Chemie - Kernchemie - der Philipps-Universität, Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. Starke, Radiochemie
1972 - 1975	als wiss. Hilfskraft
ab 14.08.75	als wiss. Mitarbeiter